DARSTELLUNG UND STRUKTUREN VON SILBERHALOGENOAURATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walther Werner
aus Springstille

1978

78 392

DARSTELLUNG UND STRUKTUREN VON SILBERHALOGENOAURATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walther Werner
aus Springstille

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1978

Dekan:	Herr Professor Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter:	Herr Professor Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Herr Professor Dr. E. Lindner

Meinem Lehrer,

Herrn Professor Dr. Joachim S t r ä h l e ,

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine Anregungen und seine freundliche Unterstützung herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536511_0024

A b s t r a c t

WERNER,WALTHER

DARSTELLUNG UND STRUKTUREN VON SILBERHALOGENOAURATEN

Reines Gold(III)iodid ist nicht beständig. Das dreiwertige Gold oxidiert das Iodid, sodaß AuI und I_2 entstehen. In komplexen Iodauraten kann Gold(III) jedoch neben Iodid stabilisiert werden.

Die Kristallstruktur des $AgAuCl_4$ wurde mit Hilfe von Einkristallen bestimmt. Diese Verbindung ist mit $RbAuCl_4$ topologisch verwandt, außerdem besteht eine enge Beziehung zum CdI_2-Typ. Das Silber besetzt die Position des Rubidiums im $RbAuCl_4$. Durch eine leichte Verzerrung der Struktur erreicht das Ag die K.Z.6, während das Rb in $RbAuCl_4$ die K.Z. 10 aufweist. Die erwartete strukturelle Verwandtschaft zum $Au^{I}Au^{III}Cl_4$ existiert hingegen nicht.

In der gemischtvalenten Goldverbindung $Rb_3Au^{I}_2Au^{III}I_8$ wurde versucht das einwertige Gold durch Silber zu substituieren. Die Strukturanalyse der Verbindung $Rb_2AgAu_3I_8$ zeigt, daß das Silber nicht das Au(I), sondern einen Teil des Rubidiums ersetzt. $Rb_3Au_3I_8$ und $Rb_2AgAu_3I_8$ können als isotyp angesehen werden. Der einzige Unterschied besteht in der Koordination von Ag und Rb auf den identischen Gitterplätzen. Die verzerrt würfelförmige Koordination des Rb wird bei der Substitution durch Ag in eine tetraedrische Koordination überführt, wie sie das Ag auch im β-AgI besitzt.

Unter Verwendung von Einkristallen wurde festgestellt, daß $Cs_2AgAuCl_6$ im Gegensatz zur $Cs_2Au_2Cl_6$ (Raumgruppe I 4/mmm, a=749 pm, c=1087 pm) in der Raumgruppe P 4/mmm mit a=1516 pm, c=1030 pm kristallisiert. Die von ELLIOTT und PAULING angenommene Isotypie diser Verbindungen kann daher nicht bestätigt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Gold und Silber unterschiedliches kristallchemisches Verhalten aufweisen. Gold(I) bevorzugt lineare Koordination und kovalente Bindungen. Silber(I) ist meist höher koordiniert und bildet Bindungen mit einem hohen ionischen Anteil aus.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	E I N L E I T U N G	1
2.	A L L G E M E I N E R T E I L	5
2.1.	Darstellung von Silbertetrachloroaurat(III) .	5
2.2.	Thermische Zersetzung von $AgAuCl_4$	7
2.3.	Das FIR-Spektrum des $AgAuCl_4$	9
2.4.	Die Raumgruppe des $AgAuCl_4$	11
2.5.	Intensitätsmessung	12
2.6.	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur . .	13
2.7.	Diskussion der Struktur	17
2.8.	Vergleich der Strukturen von Cadmium-iodid-I und Silbertetrachloroaurat(III) . . .	23
3.	Versuche zur Darstellung von Gold(III)iodid .	27
3.1.	Darstellung und Struktur von $Rb_2AgAu_3I_8$ . . .	29
3.2.	Darstellung von $Rb_2AgAu_3I_8$	30
3.3.	Kristalldaten von Rb_2AgI_3	32
3.4.	Die Raumgruppe des $Rb_2AgAu_3I_8$	33
3.5.	Messung der Intensitäten	34
3.6.	Ergebnisse der Strukturbestimmung	38
3.7.	Diskussion der Struktur von $Rb_2AgAu_3I_8$ . . .	41
3.8.	Das FIR-Spektrum von $Rb_2AuAu_3I_8$	50

Seite

4. Darstellung und Raumgruppe von $Cs_2AgAuCl_6$ . . 55

4.1. Darstellung von $Cs_2AgAuCl_6$ 55

4.2. Das GUINIER-Diagramm von $Cs_2AgAuCl_6$ 56

4.3. Die FIR-Spektren von $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au_2Cl_6$ 59

4.4. Kristalldaten und Bestimmung der Raumgruppe . 63

5. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L . . . 66

5.1. Darstellung von gefälltem Gold 66

5.2. Darstellung von Tetrachlorogoldsäure 66

5.3. Darstellung von Silbertetrachloroaurat(III) . 67

5.4. Darstellung von Silbertetrachloroaurat(III) unter hydrothermalen Bedingungen 67

5.5. Darstellung von Silbertetrabromoaurat(III) . 68

5.6. Darstellung von "$AgAuI_4$". 69

5.7. Lösen von Gold in einem Gemisch von Iodwasserstoffsäure, Ether und Iod 70

5.8. Darstellung von $Rb_2AgAu_3I_8$ 70

5.9. Darstellung von $Rb_2Au_2I_6$ 71

5.10. Darstellung von $Cs_2AgAuCl_6$ 71

5.11. Präparation der Kristalle 72

6. $F_o - F_c$ Tabellen der Verbindungen $AgAuCl_4$ und $Rb_2AgAu_3I_8$ 74

7. Verwendete Rechenprogramme 88

8. Zusammenfassung 90

LITERATURVERZEICHNIS 92

1. EINLEITUNG

Kupfer, Silber und Gold stehen in der ersten Nebengruppe des Periodensystems und besitzen ein einzelnes Elektron außerhalb einer aufgefüllten d-Schale. Zwischen diesen Elementen bestehen trotz ähnlicher Elektronenstrukturen und Ionisationspotentialen nur wenig Gemeinsamkeiten. Eine einfache und überzeugende Erklärung hierfür gibt es nicht.

Verbindungen der Elemente dieser Nebengruppe mit gleicher Stöchiometrie weisen keinesfalls immer die gleichen Strukturen auf. Betrachtet man nur Silber und Gold, dann ist Ag^+ das einzige stabile Kation, abgesehen von komplexen Ionen. Gold(III) liegt meist in Form anionischer Komplexe wie $AuCl_4^-$ vor. In Lösung ist es ausnahmslos komplex gebunden.

Die Oxidationsstufen +2 und +3 des Silbers und +1 des Goldes sind gegen Wasser unbeständig, oder nur in unlöslichen Verbindungen oder Komplexen existent. Für diese Verbindungen, die durch Komproportionierung von Au(I)/Au(III) oder durch Reduktion bzw. Oxidation von Au(III) bzw. Au(I) erhalten werden [1, 2, 3], konnte die ungerade Elektronenzahl (d9) durch ESR-Messungen bewiesen werden.
Es gibt viele Verbindungen, die schon früh in der Literatur auftauchen, in denen Gold formal die Oxidationsstufe +2 aufweist. Inzwischen weiß man aber, daß es sich fast

ausnahmslos um Au(I)/Au(III)-Kombinationen handelt, wie z.B. bei der Verbindung $CsAuCl_3$ [4], die anschaulicher als $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ geschrieben werden sollte.

Die Monohalogenide des Goldes, AuX (X = Cl, Br, I), die durch thermische Zersetzung aus den Gold-Trihalogeniden gewonnen werden können, sind eingehend untersucht worden. Es liegen Au-X-Zickzackketten vor, in denen die X-Atome symmetrische Brücken [5, 6] zwischen zwei Au-Atomen bilden. Die Gruppierung X-Au-X ist dabei linear. In wässriger Lösung existiert das Au^+-Ion höchstens in verschwindend geringer Konzentration. AuCl wird durch Wasser zu Gold und hydratisierten Gold(III)-Verbindungen zersetzt.

Die Halogenide des dreiwertigen Goldes können mit Ausnahme des AuI_3, direkt aus den Elementen dargestellt werden. $AuCl_3$ und $AuBr_3$ liegen in Lösung, im festen Zustand und in der Gasphase dimer vor. Das Gold ist quadratisch planar von 4 Halogen-Atomen umgeben, da 2 Halogen-Atome eine Brückenfunktion ausüben. AuF_3 bildet heliciale Polymere, deren AuF_3-Einheiten über Fluor-Brücken verknüpft sind [7].

Bei der Reaktion von Gold mit Iod bildet sich nur Gold(I)-iodid. Gold(III)-iodid soll bei der Umsetzung von Tetrachlorogoldsäure mit Kaliumiodid in reiner Form entstehen [8]. Eigene Untersuchungen zeigten jedoch, daß bei dieser Reaktion nur Gold(I)-iodid gebildet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher geprüft werden, ob es überhaupt möglich ist das bisher unbekannte Gold(III)-

iodid darzustellen.

Die wichtigsten Ausgangsverbindungen zur Synthese von Gold(III)-Verbindungen sind die Tetrachlorogoldsäure und die Tetrabromogoldsäure. Von ihnen leiten sich eine Reihe von Salzen der allgemeinen Formel $MAuX_4$ (M = Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag) ab. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich einige dieser Verbindungen unter Halogenabgabe zu gemischtvalenten Goldverbindungen, oder sie zersetzen sich zu elementarem Gold und MCl [9].

Sehr interessant sind Goldverbindungen, die auch einwertiges Silber enthalten. ELLIOTT und PAULING publizierten im Jahre 1938 die Kristallstrukturen der Verbindungen $Cs_2Au_2Cl_6$ und $Cs_2AgAuCl_6$. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß beide Verbindungen in der tetragonalen Raumgruppe I 4/mmm kristallisieren und isotyp sind. Dies bedeutet, daß das einwertige Silber das einwertige Gold in seinen Verbindungen ersetzen kann.

Wie schon beschrieben, bevorzugt das einwertige Gold eine lineare Koordination. Der Ionen-Radius des Au^+ beträgt 137 pm, der kovalente Radius 134 pm. Bei Silber sind die entsprechenden Werte 126 pm und 134 pm. Ebenso bildet das Silber lineare Komplexanionen wie z.B. $[Ag(CN)_2]^-$. Von daher gesehen sollte durchaus der Silber-Gold-Austausch möglich sein.

Allerdings bevorzugt das Silber in seinen festen Verbindungen eine höhere Koordinationszahl als 2 und bildet Bindungen mit einem hohen ionischen Anteil aus.

So besitzt es z.B. im reinen Silberchlorid, das in der Natriumchlorid-Struktur kristallisiert, die Koordinationszahl 6.

Es sollte daher von Interesse sein, in Alkalihalogenoaurate Silberionen einzubauen, um prüfen zu können, ob das Silber die höher koordinierten Alkalimetalle oder die Gold(I)-ionen substituiert.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Darstellung von Silbertetrachloroaurat(III)

Silbertetrachloroaurat(III) wurde erstmals im Jahre 1894 von F. HERRMANN [10] dargestellt. Ausgangspunkt ist Tetrachlorogoldsäure, die durch Auflösen von Gold in Königswasser gewonnen wird. Hierzu wird ein Überschuß Silbernitrat, gelöst in verdünnter Salpetersäure, gegeben. Durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht Silbertetrachloroaurat, das abfiltriert und mit Salpetersäure gewaschen wird:

$$HAuCl_4 + AgNO_3 \xrightarrow{HNO_3} AgAuCl_4 + HNO_3$$

Das so erhaltene orange gefärbte Produkt ist stets mit größeren Mengen Silberchlorid verunreinigt. Es wurde versucht, von den sehr kleinen Kristallen WEISSENBERG-Aufnahmen zu erhalten. Dabei stellte sich heraus, daß sich auf diese Weise keine brauchbaren Einkristalle präparieren lassen.

Führt man die gleiche Reaktion in einer geschlossenen Glasampulle durch, und zwar mit stöchiometrisch eingewogenen Ausgangsverbindungen, so erhält man unter hydrothermalen Bedingungen bei 120°C nach ungefähr 14 Tagen sehr dünne, gelbe, plättchenförmige Einkristalle, die relativ luftstabil sind und für röntgenographische Untersuchungen geeignet sind.

Ausgehend von $HAuBr_4$ und $AgNO_3$ wurde in konzentrierter Salpetersäure nach kurzem Erwärmen ein hellbraunes, kristallines Produkt erhalten das stark mit AgBr verunreinigt war. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich um $AgAuBr_4$ handelt. GUINIER-Aufnahmen von $AgAuCl_4$ und dieser braunen Substanz zeigen große Ähnlichkeit (siehe Tabelle 21, Kapitel 5.5.).Leider konnten keine brauchbaren Einkristalle präpariert werden. Eine Elementaranalyse, die Aufschluß über die Stöchiometrie der Verbindung hätte geben können, war wegen der Verunreinigungen nicht durchführbar. Dieser Umstand schloß bei allen im Rahmen dieser Arbeit präparierten Silber-Gold-Verbindungen wichtige Analysenmethoden, wie Dichtebestimmungen, magnetische Messungen und Elementaranalysen, aus.

Mit der in Kapitel 3.1. beschriebenen Gold-Lösung wurde durch Zusatz von $AgNO_3$ ein schwarzes Produkt gewonnen. Diese Verbindung entsteht ebenfalls, wenn man eine feinverriebene Mischung aus AgI und AuI in einer Ampulle erhitzt [11]. Zur Klärung der Frage ob es sich um $AgAuI_4$ oder $AgAuI_2$ [12] handelt, bedarf es noch weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. In Kapitel 5.6. (Tab. 22) ist das GUINIER-Diagramm dieser Verbindung bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 20^{\circ}$ wiedergegeben.

2.2. Thermische Zersetzung von $AgAuCl_4$

Zum Studium der thermischen Zersetzung von $AgAuCl_4$ wurden GUINIER-LENNE-Diagramme angefertigt. In Abbildung 1 ist die schematische Darstellung eines derartigen Pulverdiagramms für den Temperaturbereich von 19 bis 428°C zu sehen. Die zur Anfertigung dieser Aufnahme benötigte Substanzmenge wurde unter dem Mikroskop von Verunreinigungen befreit. Trotzdem ist zu erkennen, daß noch Silberchlorid beigemengt war.

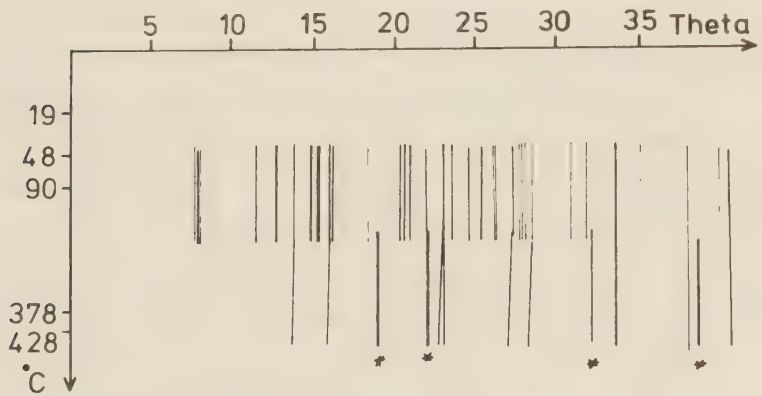


Abbildung 1 : Hochtemperatur-GUINIER-LENNE-Pulverdiagramm von $AgAuCl_4$ (schematisch). Die Goldlinien sind mit * markiert.

Wie der Aufnahme zu entnehmen ist, zersetzt sich das Silbertetrachloroaurat(III) bei etwa 240°C zu elementarem Gold und Silberchlorid unter Abspaltung von Chlor

gemäß der Gleichung:

$$2\ AgAuCl_4 \longrightarrow 2\ AgCl + 2\ Au + 3\ Cl_2$$

Ein thermischer Abbau, wie beim $RbAuCl_4$, der von STRÄHLE [13] untersucht wurde, konnte nicht festgestellt werden. Danach entsteht bei 200°C aus Rubidiumtetrachloroaurat-(III) $Rb_3Au_3Cl_8$:

$$3\ RbAuCl_4 \xrightarrow{200^\circ C} Rb_3Au_3Cl_8 + 2\ Cl_2$$

$$Rb_3Au_3Cl_8 \xrightarrow{260^\circ C} 3\ RbCl + 3\ Au + 5/2\ Cl_2\ .$$

Offensichtlich ist die Bildung von gemischtvalenten Alkalihalogenoauraten(I, III) nur mit dem Ammonium und größeren Alkalimetallen (K, Rb und Cs) möglich. Dementsprechend ergaben unsere Untersuchungen, daß ähnlich wie beim Silbertetrachloroaurat auch beim Natriumtetrachloroaurat keine gemischtvalenten Aurate entstehen.
Das GUINIER-LENNE-Diagramm zeigt jedoch bei etwa 100°C eine reversible Phasenumwandlung. Bei 270°C tritt Zersetzung in NaCl und Gold ein. Dies ist bis jetzt der einzige Hinweis auf eine reversible Phasenumwandlung bei Goldverbindungen des Typs $MAuX_4$.

2.3. Das FIR-Spektrum des $AgAuCl_4$

Das FIR-Spektrum des Silbertetrachloroaurats(III) ist in Abbildung 2 dargestellt. Die wichtigsten Frequenzen können der Tabelle 1 entnommen werden.

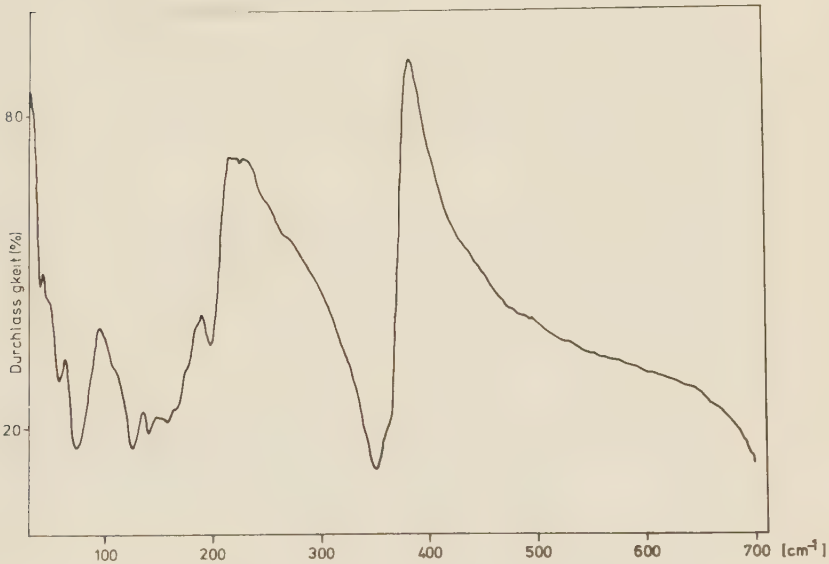


Abbildung 2 : Das FIR-Spektrum von $AgAuCl_4$ in einem Bereich von 30 bis 600 cm^{-1} (Polyethylen-Pressling)

Die stärkste Absorptionsbande liegt bei 351 cm^{-1}. Sie entspricht der asymmetrischen Au-Cl-Valenzschwingung (E_u) der quadratisch planaren Baugruppe $AuCl_4^-$ [14].

Eine zweite, im fernen Infrarot aktive Schwingung dieses Anions, tritt bei 198 cm^{-1} auf. Sie entspricht möglicherweise der asymmetrischen Deformationsschwingung (E_u). Sie ist gegenüber den reinen Alkaliverbindungen ($MAuCl_4$, wobei M = Na, K, Rb) um etwa 30 Wellenzahlen nach höherer Energie verschoben. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, daß $AgAuCl_4$ weniger ionisch ist als $RbAuCl_4$ und daher die Cl-Atome auch teilweise kovalent an die Ag-Atome gebunden sind. Die Cl-Atome erhalten somit eine Brückenfunktion.
Eine sichere Zuordnung der tiefer liegenden Schwingungen erscheint aufgrund des weitgehend ionischen Charakters der Ag-Cl-Bindungen nicht ohne Berechnung der theoretischen Frequenzen möglich zu sein.

Tabelle 1 : Beobachtete Schwingungen in dem FIR-Spektrum von $AgAuCl_4$ im Vergleich mit $RbAuCl_4$ [15] und AgCl [16] in cm^{-1}

Zuordnung	$AgAuCl_4$	$RbAuCl_4$	AgCl
$\nu_{as}(E_u)$ $AuCl_4^-$	351 sst	356 sst	
δ_d (E_u) $AuCl_4^-$	198 m	173 m	
	158 s		184
	141 s		
	126 s		103
	74 m		
	58 s		

Die erwarteten Ag-Cl-Schwingungen der verzerrt oktaedrischen Umgebung des Silbers in $AgAuCl_4$ können auch durch einen Vergleich mit den Absorptionen des Silberchlorides nicht eindeutig bestimmt werden. Ab 125 cm^{-1} sind nur noch Gitterschwingungen zu erwarten.

2.4. Die Raumgruppe des $AgAuCl_4$

Die zur Bestimmung der Raumgruppe und Metrik der Elementarzelle notwendigen Daten wurden Einkristallröntgendiagrammen entnommen. WEISSENBERG-Aufnahmen der Zone [010] und ihrer höheren Schichten mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung, sowie BUERGER-Präzessionsdiagramme der Zone [100] mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung zeigen eindeutig die Symmetrie 2/m. Für die im reziproken Gitter vorhandenen Reflexe gilt: hkl nur mit h+k = 2n vorhanden (C-zentriertes Gitter). h0l nur mit h = 2n vorhanden (Gleitspiegelebene parallel [010]).

Es kommen somit die monoklinen Raumgruppen C 2/c (Nr.15) oder Cc (Nr.9) in Frage.
Die aus den WEISSENBERG-Aufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden später anhand von 25 Reflexen, die mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers genau vermessen wurden, verfeinert. Es ergaben sich die genauen Werte:

$a = 1261.0(5)$ pm

$b = 410.1(2)$ pm

$c = 1308.6(3)$ pm

$\beta = 118.09(4)^{\circ}$

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Ziffer der Zahlenwerte. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 596.95×10^6 pm^3, die röntgenographisch ermittelte Dichte ist 4.804 g/cm^3.

2.5. Intensitätsmessung

Zur Messung der Reflexintensitäten diente ein Kristall von 0.5 x 0.3 x 0.02 mm , der sich vorher durch BUERGER-Präzessionsaufnahmen als Einkristall erwiesen hatte. Bis zu einem Beugungswinkel von $2\theta = 30^{\circ}$ wurden 1043 Intensitäten gemessen, die in Bezug auf den Untergrund, den LORENTZ- und Polarisationsfaktor und die Vorpolarisation des Graphit-Monochromators korrigiert wurden. Durch Mittelung der symmetrieverknüpften Reflexe blieben davon 723 symmetrieunabhängige Reflexe übrig. 139 Reflexe unterschieden sich nicht vom Untergrund und wurden deshalb bei der weiteren Rechnung nicht berücksichtigt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

2.6. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Mit den oben beschriebenen Meßdaten wurde eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese gerechnet. Ihr konnten die groben Ortskoordinaten aller in der asymmetrischen Einheit liegenden Atome entnommen werden.
Die ersten Verfeinerungen der Ortskoordinaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Minimalisierung des Ausdrucks $\Delta = \Sigma w(\|F_o\| - |F_c\|)^2$ ergab einen R-Wert von 14.03 %. Der R-Wert ist definiert als

$$R = \frac{\Sigma\|F_o| - |F_c\|}{\Sigma|F_o|} \cdot 100$$

Durch Freigabe der individuellen Temperaturfaktoren $U = \exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$, die zuerst mit dem Wert 0.05 $Å^2$ festgehalten worden waren, ergab sich der R-Wert zu 7.83 %, und endgültig zu 6.35 % durch Einführung einer empirischen Gewichtsfunktion, sowie anisotroper Temperaturfaktoren. Es stellte sich an dieser Stelle heraus, daß die Verbindung $AgAuCl_4$ strukturell sehr nahe mit $RbAuCl_4$, dessen Struktur von J.STRÄHLE und H.BÄRNIGHAUSEN [15] bestimmt wurde, verwandt ist. Zum besseren Vergleich transformierten wir die Raumgruppe C 2/c des $AgAuCl_4$ in I 2/c, da uns alle Daten des $RbAuCl_4$ in dieser Aufstellung vorlagen.

Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 zusammen mit den Werten für $RbAuCl_4$ angeführt.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Aufstellungen soll durch folgendes Schaubild verdeutlicht werden.

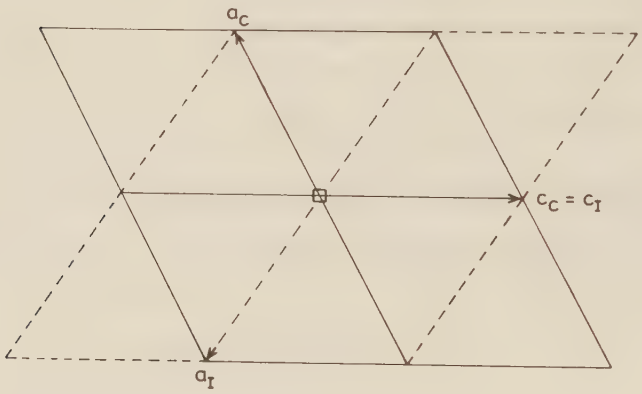


Abbildung 3 : Vier Elementarzellen in einer Projektion längs b.
Ausgezogene Linien: C-zentrierte Zelle, gestrichtelte Linien: I-zentrierte Zelle. Der Ursprung befindet sich in dem kleinen Rechteck.

Die Transformationsgleichungen ergeben sich aus Abbildung 3 :

$$\underline{a}_I = -\underline{a}_C - \underline{c}_C$$

$$\underline{b}_I = -\underline{b}_C$$

$$\underline{c}_I = \underline{c}_C$$

Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse der Strukturbestimmung wieder. Angegeben sind die Kristalldaten der Verbindungen $AgAuCl_4$ und $RbAuCl_4$ (Tab. 2), die Ortskoordinaten (Tab. 3), die anisotropen Temperaturparameter der Atome (Tab. 4). Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich am Ende dieser Arbeit in Kapitel 6., Tabelle 23.

Tabelle 2 : Kristalldaten der Verbindungen $AgAuCl_4$ und $RbAuCl_4$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

	$AgAuCl_4$	$RbAuCl_4$
a(pm)	1322.3(9)	976.0
b(pm)	410.1(4)	590.2
c(pm)	1308.9(9)	1411.6
β(Grad)	122.72(8)	120.05
Raumgruppe	I2/c	I2/c
z	4	4

Tabelle 3 : Ortskoordinaten der Atome im $AgAuCl_4$ (Verbindung I) und $RbAuCl_4$ (Verbindung II).
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Verbindung	Atom	Punktlage	x	y	z
I	Ag	4e	0.0	0.4915(17)	0.25
II	Rb	4e	0.0	0.4763	0.25
I	Au	4a	0.0	0.0	0.0
II	Au	4a	0.0	0.0	0.0
I	Cl(1)	8f	0.1179(6)	0.0272(33)	0.2067(5)
II	Cl(1)	8f	0.1161	-0.0210	0.1855
I	Cl(2)	8f	0.1383(7)	0.3126(23)	-0.0084(7)
II	Cl(2)	8f	0.1633	0.2943	0.0187

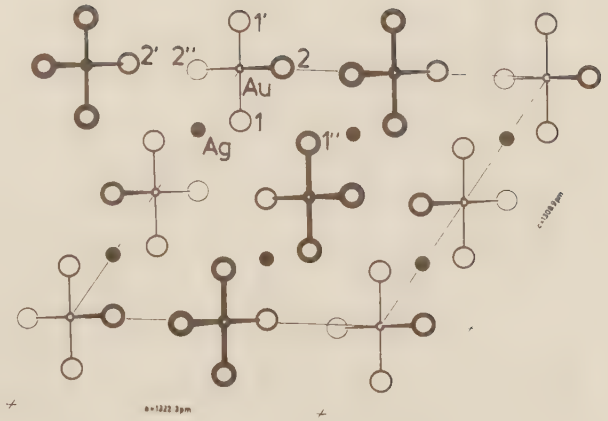
Tabelle 4 : Isotrope und anisotrope Temperaturparameter der Atome im $AgAuCl_4$.

Die Parameter B beruhen auf dem Temperaturfaktor der Form $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$, die Parameter β_{ij} auf dem Ansatz $\exp[-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}hl+2\beta_{23}kl)]$. Von den Komponenten β_{ij} sind die 10^4-fachen Werte angegeben. Die Parameter B wurden nach HAMILTON [17] aus den Komponenten β_{ij} berechnet.

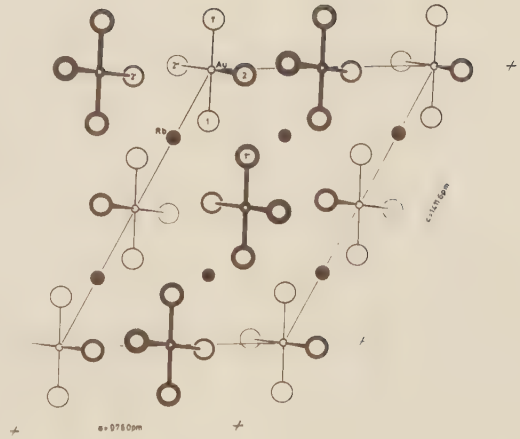
Atom	$B[10^4.pm^2]$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	5.29	212(7)	429(29)	90(4)	0.0	112(5)	0.0
Au	1.89	44(1)	336(9)	36(1)	11(4)	28(1)	29(4)
Cl(1)	2.77	62(5)	482(49)	43(4)	-24(20)	29(4)	7(21)
Cl(2)	2.79	56(5)	515(56)	55(6)	17(15)	37(5)	-37(15)

2.7. Diskussion der Struktur [18]

Die Struktur des Silbertetrachloroaurates(III) ist aus Ag^+-Kationen und quadratisch planaren $AuCl_4^-$-Anionen aufgebaut, die in alternierenden Schichten parallel zu [001] angeordnet sind (Abb. 4a). Aufgrund der Symmetrie $\bar{1}$ der Punktlage des Goldatoms sind die $AuCl_4^-$-Ionen streng eben. Darüber hinaus ist auch die für eine quadratisch planare Anordnung ideale Symmetrie D_{4h} recht gut erfüllt, da die Au-Cl-Abstände (Tab. 5) praktisch gleich lang sind, und der Bindungswinkel Cl(1)-Au-Cl(2) mit 88.8° nahe bei 90° liegt. Die Au-Cl-Abstände betragen 228.1 und 228.4 pm. Sie stimmen mit bereits früher in $AuCl_4^-$-Gruppen gemessenen Werten überein. So liegt der mittlere Au-Cl-Abstand im $RbAuCl_4$ [15] bei 228.0 pm. Demgegenüber ist die Summe der Kovalenzradien [19] von Gold und Chlor mit 233 pm etwas größer. Offensichtlich muß an diesem Wert noch eine Korrektur für die Elektronegativitätsdifferenz berücksichtigt werden. Ähnlich wie im $RbAuCl_4$ und anderen Verbindungen des dreiwertigen Goldes wird auch im $AgAuCl_4$ die quadratisch planare Konfiguration durch zwei deutlich weiter entfernte Cl-Atome benachbarter Baugruppen zu einem stark gestreckten Oktaeder ergänzt. Der zugehörige Abstand Au-Cl(2''') beträgt 339.4 pm (Tab. 5).



a



b

Abbildung 4a und 4b : Darstellung der Kristallstruktur von a) $AgAuCl_4$ und b) $RbAuCl_4$ in Projektion parallel zu [010].
Die Chloratome Cl(1''') und Cl(2'''), auf die in Tab. 5 und 6 Bezug genommen wird, befinden sich translatorisch identisch längs [010] über den Atomen Cl(1) bzw. Cl(2'').

Tabelle 5 : Wichtige interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad) in $AgAuCl_4$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Au	-Cl(1)	228.1(6)	Cl(1)-Au-Cl(2)		88.8(3)
Au	-Cl(2)	228.4(7)	Cl(1)-Au-Cl(2''')		87.5(3)
Au	-Cl(2''')	339.4(7)	Cl(2)-Au-Cl(2''')		89.7(3)
Cl(1)-Cl(2)		319.3(7)			
Cl(1)-Cl(2'')		326.3(7)			

Die nächsten Nachbarn des Silbers sind sechs Chloratome im Abstand 270.8 bis 292.1 pm (Tab. 6). Diese bilden ein verzerrtes Oktaeder der Symmetrie C_2 (Abb. 4).

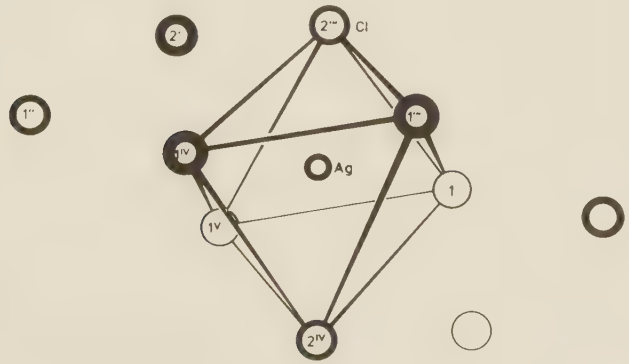


Abbildung 5 : Koordinationspolyeder des Silbers im $AgAuCl_4$

Tabelle 6 : Wichtige Silber-Chlor-Abstände (pm) und Winkel (^{o}) im $AgAuCl_4$ im Vergleich mit $RbAuCl_4$. (Zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 5)

$AgAuCl_4$		$RbAuCl_4$	
Ag-Cl(1)	270.8(11)	Rb-Cl(1)	342.9(5)
Ag-Cl(2''')	278.2(10)	Rb-Cl(2''')	356.5(6)
Ag-Cl(1''')	292.1(11)	Rb-Cl(1''')	345.6(5)
Ag-Cl(2')	428.7(11)	Rb-Cl(2')	364.2(7)
Ag-Cl(1'')	477.1(11)	Rb-Cl(1'')	339.5(6)
Winkel	Cl(2''')-Ag'-Cl(1)		93.68(1)
Winkel	Cl(2''')-Ag'-Cl(1^{V})		55.77(1)
Winkel	Cl(2''')-Ag'-Cl(1^{IV})		84.92(1)
Winkel	Cl(2''')-Ag'-Cl(1''')		69.74(1)
Winkel	Cl(2''')-Ag'-Cl^{IV})		146.42(1)
Winkel	Cl(1''')-Ag'-Cl(1)		93.68(1)
Winkel	Cl(1''')-Ag'-Cl(1^{IV})		82.45(1)
Winkel	Cl(1^{V}) -Ag'-Cl(1^{IV})		93.45(1)
Winkel	Cl(1) -Ag'-Cl(1^{V})		90.63(1)

Damit ist das Silber ähnlich wie im AgCl koordiniert (Abstand Ag-Cl = 277.4 pm) und wohl als Ag^{+}-Ion aufzufassen, wenn auch der mittlere Ag-Cl-Abstand mit 280.3 pm deutlich kleiner als die Summe der Ionenradien [19] (307 pm) ist. Bei kovalenten Ag-Cl-Bindungen würde man

jedoch eine kleinere Koordinationszahl und wesentlich kürzere Abstände erwarten, die eher mit der Summe der Kovalenzradien [19] (233 pm) vergleichbar sind. So findet man z.B. im gasförmigen AgCl-Molekül [20] einen Abstand von 228 pm und im $(NH_4)_6(AuCl_4)_3(Ag_2Cl_5)$ [21], in dem das Silber die Koordinationszahl drei hat, eine Bindungslänge zu den endständigen Cl-Atomen von 246 pm.

Die Koordination des Silbers und die Tatsache, daß das $AgAuCl_4$ weitgehend ionisch aufgebaut ist, sprechen gegen eine Isotypie mit den eingangs erwähnten Au_2Cl_4; denn das einwertige Gold bevorzugt erfahrungsgemäß die Koordinationszahl zwei und kovalente Bindungen.

Dies zeigt sich deutlich in den Arbeiten von F.CALDERAZZO et al. [22]. Er erhielt durch unvollständige Reduktion des Au_2Cl_6 mit CO eine Festsubstanz der allgemeinen Summenformel $AuCl_2$. Eine Einkristalluntersuchung [23] ergab, daß die Verbindung aus Au_4Cl_8 Molekülen besteht. Gold und Chlor bilden alternierend einen Au_4Cl_4 8-Ring. An zwei gegenüberliegende Goldatome sind noch je zwei Chloratome gebunden. Diese zwei Goldatome sind quadratisch planar umgeben, es handelt sich zweifellos um Gold in der Oxidationsstufe +3. Die beiden anderen Goldatome besitzen die für das einwertige Gold charakteristische lineare Koordination. Die Gold-Chlor-Bindungen sind alle rein kovalent.

$AgAuCl_4$ ist in Bezug auf seine Struktur mit dem in derselben Raumgruppe kristallisierenden $RbAuCl_4$ [15] eng

verwandt (Abb. 4a und 4b). Letzteres besitzt eine Struktur, die auch bei den Salzen $CsAuCl_4$ [24], $CsAuBr_4$ [24] und NH_4AuCl_4 [13] gefunden wird. Im $AgAuCl_4$ und $RbAuCl_4$ stimmen die Ortskoordinaten entsprechender Atome gut überein. Demgemäß ist die Anordnung der Ladungsschwerpunkte und die relative Orientierung der $AuCl_4^-$-Gruppen in beiden Strukturen analog. Trotzdem sollte man $AgAuCl_4$ und $RbAuCl_4$ nur als topologisch verwandte und nicht als isotype Verbindungen ansehen. Denn bei einer strengen Auslegung des Isotypiebegriffs muß man neben einer Analogie der Ortskoordinaten auch ähnliche Achsenverhältnisse und für alle Atome die gleiche Koordination fordern. Das Rubidium hat jedoch im $RbAuCl_4$ 10 Chloratome als nächsten Nachbarn, während das kleine Silber im $AgAuCl_4$ nur die Koordinationszahl sechs aufweist (Tab. 6). Diese Änderung der Koordinationsverhältnisse wird im wesentlichen durch eine drastische Verlängerung der Gitterkonstanten a beim $AgAuCl_4$ um ca. 350 pm erreicht.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß außerdem eine enge Verwandtschaft zwischen dem $AgAuCl_4$ und dem CdI_2-Typ besteht. Die genaue Diskussion dieses Sachverhaltes und die Ausarbeitung des gruppentheoretischen Zusammenhangs verdanken wir Herrn Professor Dr. H.Bärnighausen und seinem Mitarbeiter Herrn A.Meyer.

2.8. Vergleich der Strukturen von Cadmiumiodid-I und Silbertetrachloroaurat(III) nach H.BÄRNIGHAUSEN und A.MEYER [25]

Silbertetrachloroaurat(III) kann als Schichtstruktur angesehen werden, mit zu [100] parallelen Schichten. Die Anordnung der Anionen entspricht annähernd einer hexagonal dichtesten Packung. Die Oktaederlücken sind zur Hälfte frei, zur Hälfte mit den Kationen Ag^+ und Au^{3+} besetzt. Die Stapelfolge kann durch ... $A_\gamma B_\square$ ... charakterisiert werden. Dies deutet auf eine Verwandtschaft mit dem $CrBr_2$ und CdI_2-Typ hin. Die Elementarzelle des $AgAuCl_4$ kann durch eine Achsentransformation (-1/2 c, b, 1/2 a + 1/4 c) in die des $CrBr_2$ überführt werden. Der strukturelle Übergang von $CrBr_2$ nach $AgAuCl_4$ ist mit einer Symmetrieerniedrigung (C 1 2/m 1→I 1 2/c 1) verbunden. Dies kann wie folgt erklärt werden:
Die Atome Gold und Silber nehmen zusammen die Lage des Chroms ein. Dies hat eine Aufspaltung der Kationenlage zur Folge, und bedingt einen Symmetrieabbau sowie eine Verdoppelung des Zellvolumens.
Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Cr^{3+} in $CrBr_2$ und des Au^{3+} in $AgAuCl_6$ ist auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen, der sich bei den beiden Strukturen unterschiedlich in Richtung und Ausmaß auswirkt. Bezogen auf das Achsensystem des $AgAuCl_4$ sind die $CrBr_6$-Oktaeder längs [102] gedehnt. Die $AuCl_4^-$-Gruppen werden durch zwei weitere Chlorionen zu Oktaeder ergänzt, die

in der Richtung Au-Cl(2''') der $AgAuCl_4$-Struktur stark gestreckt sind. Die Verzerrung weist hauptsächlich in die Richtung [010] und ist der Grund für den großen Unterschied zwischen den y-Parametern von Cl(2) (0.8126) und Br' (1.0000). Alle anderen Ortsparameter der hier verglichenen Strukturen liegen in derselben Größenordnung, sodaß die enge Verwandtschaft dieser drei Strukturen bestätigt wird. Siehe Tabelle 8. Erläuterungen zu den Abkürzungen in Tab. 8 befinden sich in Tab. 7.

Tabelle 7 : Die Punktlagen der in Tabelle 8 mit (P1-7) bezeichneten Lagen:

Punktlage (P1) : (0,0,0)

Punktlage (P2) : $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},z)$

Punktlage (P3) : (0,0,0)

Punktlage (P4) : (x,0,z)

Punktlage (P5) : $(0,y,\frac{1}{4};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2}-y,\frac{1}{4})$

Punktlage (P6) : $(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

Punktlage (P7) : $(x,y,z;\ \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,z)$

Tabelle 8 : Vergleich der Strukturen von $AgAuCl_4$, $CrBr_2$ und CdI_2-I

Verbindung		$AgAuCl_4$	$CrBr_2$ [26]	CdI_2-I [27]
Raumgruppe		I 1 2/c 1 (No.15)	C 1 2/m 1 (No.12)	P $\bar{3}$ 2/m 1 (No.164)
Punktlagenbesetzung und Punktsymmetrie der Atome		Ag in 4e 2 ±(P5) Au in 4a $\bar{1}$ (P6)+I Cl1 u. Cl2 in 8f 1±(P7)+I	Cr in 2a 2/m (P3) Br in 4i m ± (P4)	Cd in 1a $\bar{3}$m (P1) I in 2d 3m ±(P2)
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von $AgAuCl_4$			$\frac{a}{} + 2\frac{c}{}$ $-\frac{b}{}$ $-\frac{}{2}\frac{a}{}$	$\frac{a}{} - \frac{b}{} + 2\frac{c}{}$ $\frac{a}{} + \frac{b}{}$ $-2\frac{a}{} + 2\frac{b}{}$
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 1322.3(9) pm b = 410.1(4) pm c = 1308.9(8) pm β = 122.72°	a = 1411.5 pm b = 364.9 pm c = 1422.8 pm β = 118.31°	a = 1523 pm b = 424 pm c = 1469 pm β = 118.23°
c : a (bzgl. hexag. Achsen)		1.443	1.555	1.613
Nullpunkt0		4 a $\bar{1}$	2 a 2/m	1 a $\bar{3}$ m
Cd bzw. Cr bzw. Au	x y z	0 0 0	0 0 0	0 0 0
Cd' bzw. Cr' bzw. Ag	x y z	0 0.4915(17) 0.2500	[0 0.50 0.25]	[0 0.50 0.25]
I bzw. Br bzw. Cl1	x y z	0.1179(6) 0.0272(33) 0.2067(5)	0.1205 0 0.2358	0.1205 0 0.2292
I' bzw. Br' bzw. Cl2	x y z	0.3617(7) 0.8126(23) 0.0084(7)	[0.3796 1.0000 0.0142]	[0.3750 1.0000 0.0208]

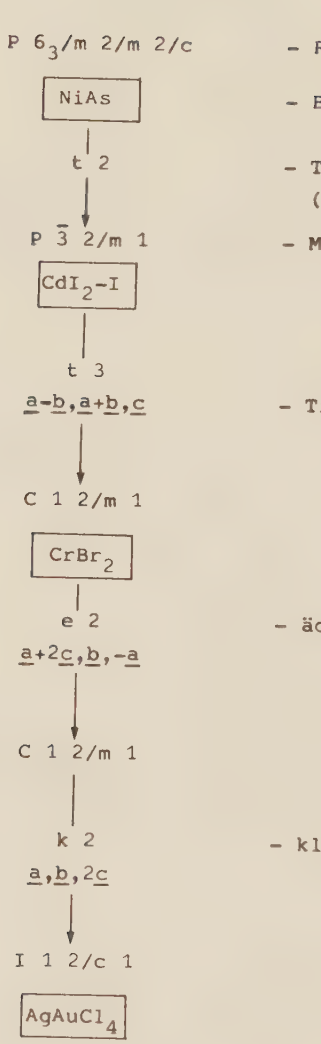


Abbildung 6 : Schematische Darstellung des Symmetrieabbaus von NiAs (P 6$_3$/m 2/m 2/c) bis zum $AgAuCl_4$ (I 1 2/c 1)

3. Versuche zur Darstellung von Gold(III)iodid

Wie allgemein bekannt ist, löst sich elementares Gold in Königswasser. Nach dem Abrauchen der Salpetersäure und Verdampfen der Salzsäure kristallisiert Tetrachlorogoldsäure ($HAuCl_4$) aus [28]. Weiterhin löst sich Gold in einer Mischung aus Bromwasserstoffsäure und Brom zu Tetrabromogoldsäure ($HAuBr_4$) [29]. In Iodwasserstoffsäure hingegen gelingt es nur dann Gold in Lösung zu bringen, wenn man es mit Iod und Diethylether mehrere Stunden am Rückflußkühler kocht [8]. Nach dem Abkühlen sammelt sich am Boden des Gefäßes langsam eine ölige Flüssigkeit an, die wahrscheinlich zum größten Teil aus Ethyliodid besteht, das durch eine Etherspaltung entstanden ist. Diese ölige Flüssigkeit enthält das Gold gelöst, und zwar liegt aller Wahrscheinlichkeit nach ein- und dreiwertiges Gold nebeneinander vor. Auch in der Literatur [8] wird angegeben, daß diese Lösung reich an Gold(III)iodid sein soll. Bei der direkten Einwirkung von Iod auf Gold entsteht hingegen nur Gold(I)iodid [30]. Die Darstellung von reinem Gold(III)iodid wird wie folgt beschrieben:
Nach der Gleichung

$$AuCl_3 + 4\ KI \longrightarrow K[AuI_4] + 3\ KCl$$

$$3\ K[AuI_4] + AuCl_3 \longrightarrow 4\ AuI_3 + 3\ KCl$$

sollte sich aus wässrigen Lösungen von $AuCl_3$ im Überschuß und KI Gold(III)iodid bilden. GUINIER-Filme dieses Produktes zeigen aber deutlich, daß es sich nicht um AuI_3, sondern um Gold(I)iodid und Iod handelt. Den

gleichen Befund erhielten wir bei einem käuflichen Produkt der Firma Fluka AG, Buchs, das als AuI_3 angeboten wird. Schon ein Vergleich der Normalpotentiale zeigt, daß in wässriger Lösung Au^{3+} und I^- nicht nebeneinander existent sein können. Aufgrund der Redoxpotentiale

$$Au^{3+} + 2\ e^- \longrightarrow Au^+ \qquad \epsilon_o = 1.4021\ [31]$$

$$2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^- \qquad \epsilon_o = 0.5365\ [31]$$

wird das Iodid von Gold(III) zu Iod oxidiert. Möglich erscheint allenfalls die Darstellung eines Polyhalogenids $AuI \times I_2$, das dem KI_3 analog wäre.

In wässriger Lösung ist AuI_3 also nicht stabil. Deshalb versuchten wir die Präparation bei tiefen Temperaturen in organischen Lösungsmitteln.
Nach der Gleichung

$$AuCl_3 + BI_3 \longrightarrow AuI_3 + BCl_3$$

wurde in einem Dreihalskolben mit Trockenrohr und Stickstoff-Schutzgasatmosphäre Bortriodid in absolutem Ether gelöst. Zu der Lösung wurde portionsweise $AuCl_3$ hinzugefügt, und 12 Stunden bei $-40^{\circ}C$ gerührt. Dann wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Entstanden war ein gelbbraunes Pulver, das unter Schutzgas in eine MARK-Röhrchen gefüllt wurde. Das GUINIER-Diagramm dieses Produktes zeigte nur Beugungslinien, die AuI, $AuCl_3$ und Au zuzuordnen waren. Ebenfalls entstanden war BCl_3. Auch durch Variieren der Reaktionsbedingungen ergab sich kein anderes Ergebnis.

Dieses Ergebnis wird durch thermodynamische Überlegungen [32] von F.JELINEK et al. bestätigt, die zeigen, daß AuI_3 bei Zimmertemperatur nicht stabil ist.

Ebenso scheiterten Versuche das AuI_3 aus der eingangs beschriebenen Ethyliodid-Lösung durch Eindampfen zu isolieren. Dabei sublimiert Iod ab, und am Boden des Destillationskolben scheidet sich langsam elementares Gold aus. Versucht man eine Trennung mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, so trennt sich in dem relativ unpolaren Benzol als Laufmittel nur Iod ab, während das Substanzgemisch am Startfleck liegen bleibt. In einem Gemisch aus Benzol-Isopropanol (2:1,v/v) erhält man zusätzlich zum Iod-Spot einen weiteren Spot (R_f = 0.40), der allerdings starkes Tailing aufweist.

3.1. Darstellung und Struktur von Rb_2AgAuI_8

ELLIOTT und PAULING [4] gaben an, daß die Verbindungen $Cs_2Au_2Cl_6$ und $Cs_2AgAuCl_6$ isotyp sind. Dies bedeutet, daß das Silber in $Cs_2AgAuCl_6$ identische Plätze des einwertigen Goldes in $Cs_2Au_2Cl_6$ einnimmt. Durch diesen Austausch dürften sich die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und die Atomkoordinaten nicht wesentlich ändern.

Wie wir im vorhergehenden Kapitel zeigen konnten, besitzen aber die Verbindungen $AgAuCl_4$ und $AuCl_2$ (Au_4Cl_8) völlig verschiedene Strukturen. Eine zu $AgAuCl_4$ isotype

gemischt-valente Goldverbindung "$AuAuCl_4$" scheint es wegen der Bevorzugung der kovalenten Bindung des einwertigen Goldes und der ionischen Bindung des Silbers nicht zu geben.
Eine Verbindung die Silber, einwertiges und dreiwertiges Gold nebeneinander erhält, ist $Rb_2AgAu_3I_8$ [8]. Uns interessierte, ob in dieser Verbindung ein Austausch auf identischen Gitterplätzen zwischen Gold und Silber stattfindet.

3.2. Darstellung von $Rb_2AgAu_3I_8$ [8]

Gibt man zu der aus Ether, Iod, Iodwasserstoffsäure und Gold hergestellten Goldlösung Silbernitrat und Rubidiumiodid dann bilden sich nach kurzem Erwärmen gut ausgebildete, zum Teil sechseckige dunkelrote bis schwarze Kristalle [8]. Nach Literaturangaben sollte es sich um die Verbindung $Rb_4AgAu_4I_{11}$ handeln. Erst später nach der vollständigen Strukturbestimmung stellte es sich heraus, daß die Substanz die Summenformel $Rb_2AgAu_3I_8$ besitzt.

Leider gelang es anfangs nicht, diese Verbindung rein darzustellen. Sie war immer mit einer Substanz verunreinigt, die in farblosen großen Nadeln anfiel.
Läßt man nach dem Erwärmen die Lösung längere Zeit bei Raumtemperatur stehen, ohne die Kristalle abzufiltrieren, erhält man, wenn die Mutterlauge fast vollständig

verdunstet ist, sehr große regelmäßige Kristalle ohne Verunreinigungen. wie in Abbildung 7 zu sehen ist.

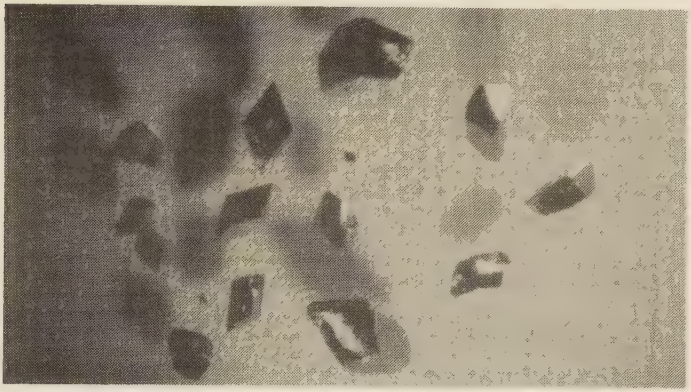


Abbildung 7 : Aufnahme von Kristallen der Verbindung $Rb_2AgAu_3I_8$

Führt man dieselbe Reaktion ohne Silbernitrat durch, erhält man ein dunkelrotes, kristallines Produkt. Diese Verbindung konnte durch Vergleich von GUINIER-Aufnahmen als $Rb_2Au_2I_6$ identifiziert werden [13]. In dieser Substanz liegt ebenfalls ein- und dreiwertiges Gold nebeneinander vor. Die Stabilisierung von dreiwertigen Gold neben Iodidionen ist also grundsätzlich möglich, sofern die Gitterenergie der entsprechenden Verbindung genügend hoch ist. Durch Aussortieren der Kristalle unter dem Mikroskop wurde versucht eine genügend große Menge der farblosen Substanzen rein zu erhalten, um Elementaranalysen anfertigen zu können. Die Ergebnisse waren jedoch zu ungenau, da die Kristalle zum Teil aneinander hafteten und deshalb eine eindeutige Analyse unmöglich machten.

Aus diesem Grunde blieb nur die Möglichkeit aus Einkristallaufnahmen die Raumgruppe und die Gitterkonstanten der Verunreinigung zu ermitteln. Dabei wurde die Verbindung als Rb_2AgI_3 identifiziert.

3.3. Kristalldaten von Rb_2AgI_3

Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls des farblosen Nebenproduktes mit Hilfe von BUERGER-Präzessionsdiagrammen ergab orthorhombische Symmetrie. Aufgrund der beobachteten Auslöschungen waren die Raumgruppen Pnma und $Pn2_1a$ möglich.

Die Gitterkonstanten ergaben sich aus den Äquatoraufnahmen. Die so gewonnenen Daten stimmen gut mit den Kristalldaten der bereits beschriebenen Verbindung Rb_2AgI_3 [33] überein. Die Raumgruppe Pbmn, die für Rb_2AgI_3 in der Literatur angegeben ist, läßt sich in Pnma überführen, wenn man die Achsen wie folgt vertauscht:

Pnma		Pbnm
a	--	c
b	--	a
c	--	b

Eine Gegenüberstellung der ermittelten Gitterkonstanten der unbekannten Substanz und des Rb_2AgI_3 ist in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9 : Gitterdaten der unbekannten Substanz im Vergleich mit Rb_2AgI_3

Unbekannte Substanz		Rb_2AgI_3
a =	488 pm	490 pm
b =	1993 pm	2000 pm
c =	1021 pm	1030 pm
RG Pnma		Pnma

Ebenso ergab sich eine gute Übereinstimmung der unbekannten Substanz bezüglich der Gestalt und Farbe mit dem in der Literatur beschriebenen Rb_2AgI_3 [33], so daß wir es als gesichert betrachten, daß das Nebenprodukt die Verbindung Rb_2AgI_3 ist.

3.4. Die Raumgruppe des $Rb_2AgAu_3I_8$

Die erhaltenen schwarzen Kristalle erwiesen sich als luftstabil. Das Aussuchen und Präparieren von Einkristallen unter dem Mikroskop bereitete keine Schwierigkeiten. Aus BUERGER-Filmaufnahmen der Schichten h0l, h1l und h2l, sowie hk0, hk1 und hk2 war ein Beugungsbild zu erkennen, das sich wie folgt auswerten ließ: Die LAUE-Symmetrie 2/m folgt aus dem Auftreten einer 2-zähligen Achse und einer dazu senkrecht stehenden Spiegelebene.

Im reziproken Gitter treten für alle hkl nur Reflexe auf, für die h + k = 2n ist. Das BRAVAIS-Gitter ergibt sich somit als C-zentriert.
Durch Wahl des Achsensystems (2-zählige Achse parallel b) kann die zonale Auslöschung für h0l, l = 2n längs [010] beobachtet werden. Dies weist auf eine Gleitspiegelebene c hin.
Die Raumgruppe ergibt sich somit zu C 2/c (Nr. 15) oder C c (Nr. 9).
Die Gitterkonstanten, die aus den Äquatoraufnahmen berechnet wurden, betragen a = 1333 pm, b = 751 pm, c = 2107 pm und $\beta = 100^{\circ}$.

3.5. Messung der Intensitäten

Für die Intensitätsmessung mit dem 4-Kreisdiffraktometer wurden mehrere Kristalle untersucht. Am geeignetsten erwies sich ein dünnes Plättchen von 0.3 x 0.2 x 0.05 mm Größe. Alle gemessenen Reflexe wurden in Bezug auf den Untergrund, den LORENTZ- und den Polarisations-Faktor und die Vorpolarisation des Graphit Monochromators korrigiert. Nach einer Mittelung der symmetrieverknüpften Reflexe blieben 899 Intensitäten übrig.

Trotz vieler Versuche gelang es uns nicht eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese, die mit den gesammelten Daten gerechnet wurde, zu lösen.

Bei der Auswertung neu angefertigter BUERGER-Aufnahmen stellte es sich heraus, daß uns eine pseudohexagonale Metrik verborgen geblieben war. Das bedeutet, daß wir in einer bezüglich der Symmetrie falschen Aufstellung, die jedoch numerisch mit der richtigen übereinstimmt, die Intensitätsmessung durchgeführt haben. Dadurch wurden nicht alle symmetrieunabhängigen Reflexe erfaßt.

Aus der notwendig gewordenen zweiten Intensitätsmessung resultierten 1228 symmetrieunabhängige Reflexe, mit denen erneut eine PATTERSON-Synthese gerechnet wurde.

Tabelle 10 zeigt eine Aufstellung der beobachteten und für die Raumgruppe C 2/c erwarteten HARKER-Symmetrien. Ihr ist zu entnehmen, daß in der PATTERSON-Synthese Maxima auftreten, die die Bedingungen für die allgemeine Punktlage 8f und die speziellen Lagen 4a und 4e der Raumgruppe C 2/c erfüllen. Auf Grund einer Abschätzung der theoretischen Peakhöhen müssen die Gold-Gold- und die Gold-Iod-Vektoren den höchsten Maxima entsprechen. Der für die speziellen Lagen 4a und 4b geforderte HARKER-Punkt 0,0,1/2 ist als eins der höchsten Maxima vorhanden. Erfahrungsgemäß bevorzugt das dreiwertige Gold mit seiner quadratisch-planaren Umgebung aus Symmetriegründen die spezielle Punktlage 4a auf dem Inversionszentrum $\bar{1}$.

Für die allgemeine Punktlage 8f findet man Maxima, für 6 verschiedene Atompositionen, für die die erforderlichen HARKER-Peaks alle vorhanden sind. Sie wurden entsprechend ihrer Höhe den Gold(2)-Gold(2)-Vektoren den

Tabelle 10 : Erwartete und beobachtete HARKER-Symmetrien bei $Rb_2AgAu_3I_8$ (C 2/c)

	Inversionsp.	HARKER-Ebene	HARKER-Gerade	HARKER-Punkt	Gold(1)-Element-Vektor	Verfeinerte Atompositionen
8f 4e 4d,c 4a,b	2x,2y,2z	2x,0,2z+0.5	0,2y,0.5 0,2y,0.5	 0.5,0,0.5 0,0,0.5		
Au(1) 4a				0.0 0.0 0.5	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
Au(2) 8f	0.798 0.0 0.399	0.806 0.0 0.934	0.0 0.0 0.5		0.401 0.0 0.203	0.4013 0.0008 0.2000
I(1) 8f	0.359 0.0 0.107	0.394 0.0 0.616	0.0 0.0 0.5		0.191 0.0 0.068	0.1914 0.0342 0.0609
I(2) 8f	0.141 0.5 0.893	0.12 0.0 0.381	0.0 0.5 0.5		0.059 0.275 0.441	0.0489 -0.2808 -0.0632
I(3) 8f	0.902 0.5 0.206	0.919 0.0 0.785	0.0 0.5 0.5		0.457 0.273 0.142	0.4642 0.2704 0.1442
I(4) 8f	0.686 0.5 0.567	0.602 0.0 0.054	0.0 0.5 0.5		0.338 0.272 0.261	0.3248 -0.2632 0.2524
Ag 4e			0.0 0.0 0.5		0.0 0.0 0.25	0.0 0.213 0.2500
Rb 8f	0.599 0.0 0.797	0.600 0.0 0.299	0.0 0.0 0.5		0.299 0.0 0.401	0.2961 0.0307 0.4029

Iod-Iod-Vektoren und den Rubidium-Rubidium-Vektoren zugeordnet.

Erstellt man für den HARKER-Peak 0,0,1/2 eine Elektronenbilanz, so ist der Peak hinsichtlich der gefundenen Intensität zu hoch. Dieser Unterschied läßt sich durch einen Beitrag von Silber auf der speziellen Lage 4e $(0,y,\frac{1}{4})$ mit y = 0.0 erklären.

Dieser Lage entsprechend wird auch ein Gold-Silber-Vektor 0,0,1/4 gefunden.

Es wird einsichtig, daß die Interpretation der PATTERSON-Synthese große Schwierigkeiten bereitete, da die Maxima 0,0,1/2 und 0,1/2,1/2 mehreren interatomaren Vektoren zuzuordnen sind. Die Ursache dafür ist darin zu sehen, daß die y-Koordinate aller Atome angenähert die Werte 0 oder 1/4 besitzt.

Da das aus der PATTERSON-Synthese gewonnene Strukturmodell zentrosymmetrisch war lag die Raumgruppe C 2/c nahe, was auch durch die spätere Verfeinerung bestätigt wurde. Schon nach drei Verfeinerungszyklen wurde ein R-Wert von 18.37 % erhalten. (R-Wert siehe Kap. 2.6.). Der Differenz-FOURIER-Synthese waren keine weiteren Atomlagen zu entnehmen. Es wurden daraufhin die individuellen isotropen Temperaturfaktoren $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$, deren Faktor U zunächst mit 0.05 Å festgehalten worden war, freigegeben. Durch das Einführen einer empirischen Gewichtsfunktion $w = 0.0338/\sigma^2$ (σ = Standardabweichung) und die Umwandlung der isotropen Temperaturparameter in anisotrope Temperaturfaktoren erhielten wir einen endgültigen R-Wert von 9.86 %. Der relativ hohe R-Wert ist auf eine

starke Absorption des plättchenförmigen Kristalls zurückzuführen.

3.6. Ergebnisse der Strukturbestimmung

Wegen der engen Verwandtschaft der beiden Verbindungen $Rb_3Au_3Cl_8$ [13] und $Rb_2AgAu_3I_8$ werden zum besseren Vergleich in den folgenden Tabellen die Ergebnisse beider Strukturbestimmungen angeführt. Zusammengefaßt sind die Gitterparameter (Tab. 11), die Ortskoordinaten (Tab. 12), die anisotropen Temperaturfaktoren (Tab. 13) und die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel (Tab. 14).

Tabelle 11 : Kristalldaten der Verbindungen $Rb_2AgAu_3I_8$ und $Rb_3Au_3Cl_8$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

	$Rb_2AgAu_3I_8$	$Rb_3Au_3Cl_8$
a(pm)	1332.4(4)	1202
b(pm)	748.0(2)	752
c(pm)	2102.9(6)	1829
β(Grad)	101.08(2)	97.62
RG	C 2/c	C 2/c
z	4	4

Tabelle 12 : Ortskoordinaten der Atome in $Rb_2AgAu_3I_8$ (Verbindung I) und $Rb_3Au_3Cl_8$ (Verbindung II). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Verb.	Atom	Punktlage	x	y	z
I	Au(1)	4a	0.0	0.0	0.0
II	Au(1)	4a	0.0	0.0	0.0
I	Au(2)	8f	0.4012(2)	0.0008(3)	0.2000(1)
II	Au(2)	8f	0.3854(1)	0.0063(4)	0.1929(8)
I	Ag	4e	0.0	0.0212(10)	0.2500
II	Rb(1)	4e	0.0	0.0151(19)	0.2500
I	Rb	8f	0.2961(4)	0.0306(8)	0.4029(3)
II	Rb(2)	8f	0.3173(4)	0.0081(11)	0.4148(2)
I	I(1)	8f	0.1914(2)	0.0342(4)	0.0609(2)
II	Cl(1)	8f	0.1760(9)	0.0293(20)	0.0634(6)
I	I(2)	8f	0.0489(2)	-0.2808(4)	-0.0632(2)
II	Cl(2)	8f	0.0619(9)	-0.2229(17)	-0.0696(6)
I	I(3)	8f	0.4642(3)	0.2704(4)	0.1442(2)
II	Cl(3)	8f	0.4564(11)	0.2153(19)	0.1212(8)

Fortsetzung Tabelle 12 :

Verb.	Atom	Punkt-lage	x	y	z
I	I(4)	8f	0.3248(3)	-0.2632(4)	0.2524(2)
II	Cl(4)	8f	0.2031(11)	0.2996(11)	0.2461(7)

Tabelle 13

Anisotrope Temperaturparameter der Atome in $Rb_2AgAu_3I_8$ in $pm \cdot 10^2$.

Von den Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern sind die 10^4-fachen Werte angegeben. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*c^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$ [34].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au(1)	190(12)	148(13)	252(13)	31(10)	122(9)	-34(11)
Au(2)	383(12)	243(12)	392(12)	-46(9)	185(9)	23(9)
Ag	620(42)	431(40)	607(42)	0	113(35)	0
Rb	416(29)	337(29)	562(33)	34(26)	130(24)	51(27)
I(1)	216(15)	274(17)	460(20)	30(14)	116(13)	-57(16)
I(2)	300(16)	234(18)	468(19)	67(14)	167(14)	-121(15)
I(3)	467(19)	238(17)	366(17)	-60(16)	213(15)	22(15)
I(4)	425(17)	226(16)	389(17)	-12(16)	208(14)	35(15)

Tabelle 14 : Abstände (pm) und Winkel (^{o}) in $Rb_2AgAu_3I_8$

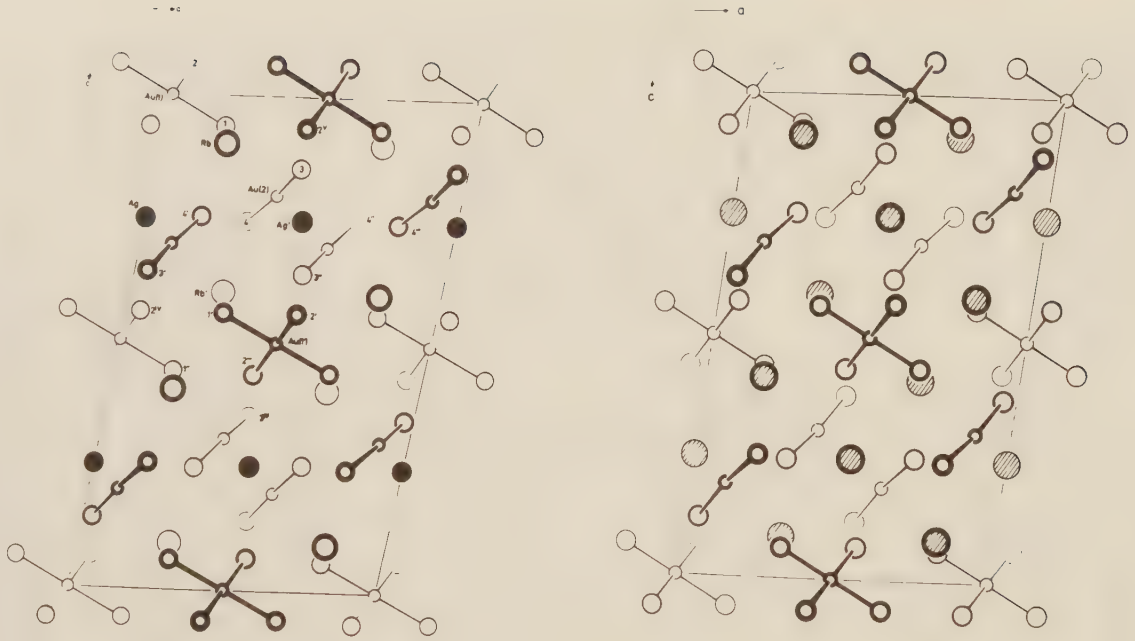
Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tabelle 12 zugrunde. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich entsprechend ihrer Stellenzahl auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte. Bezeichnungen siehe Abbildung 8a.

Au(1)	-	I(1)	263.7(4)		
Au(1)	-	I(2)	263.3(5)		
Au(1')	-	I(3'')	359.8(6)		
Au(1')	-	$I(3^{IV})$	359.8(6)		
Au(2)	-	I(3)	257.0(9)		
Au(2)	-	I(4)	254.9(9)		
Winkel	I(3'')	- Au(1')	-	$I(3^{IV})$	180
Winkel	I(3'')	- Au(1')	-	I(2''')	97.56(2)
Winkel	I(3)	- Au(2)	-	I(4)	175.420(34)
Winkel	I(1)	- Au(1)	-	I(2)	89.233(17)

3.7. Diskussion der Struktur von $Rb_2AgAu_3I_8$

In Abbildung 8a und b sind die Strukturen von $Rb_2AgAu_3I_8$ (a) und $Rb_3Au_3Cl_8$(b) als Projektion entlang der b-Achse dargestellt. Die Verbindung $Rb_2AgAu_3I_8$ ist ionisch aus Rubidium- und Silber-Kationen und AuI_4^-- und AuI_2^--Anionen aufgebaut.

Die quadratisch-planaren AuI_4^--Anionen sind in alternierenden Schichten parallel [001] angeordnet. Der



a b

Abbildung 8a und 8b : Darstellung der Kristallstruktur von a) $Rb_2AgAu_3I_8$ und b) $Rb_3Au_3Cl_8$ in Projektionen parallel zu [010]

Bindungswinkel I(1) - Au(1) - I(2) liegt mit 89.23° sehr nahe bei 90°. Wegen der Symmetrie der Punktlage der Goldatome liegen die vier Iodatome und das zentrale Goldatom streng in einer Ebene. Die Gold-Iod-Abstände sind mit 263.3 und 263.7 pm praktisch gleich lang, so daß die Bedingungen für eine D_{4h}-Symmetrie gut erfüllt sind (Abbildung 8a).

Die Summe der Kovalenzradien von Gold und Iod ist mit 2.67 pm etwas größer als der beobachtete Wert.

Wie im $AgAuCl_4$ und anderen Verbindungen des dreiwertigen Goldes wird auch im $Rb_2AgAu_3I_8$ die quadratisch-planare Anordnung durch zwei weiter entfernte Iod-Atome anderer Baugruppen (hier diejenige des einwertigen Goldes) zu einem stark gestreckten Oktaeder ergänzt. Die Abstände Au(1') - I(3'') und Au(1') - $I(3^{IV})$ betragen 359.8(6) pm. Der Winkel I(3'') - Au(1') - $I(3^{IV})$ beträgt 180°, derjenige zwischen I(3'') - Au(1') - I(2''') 97.56(2)°.

Das einwertige Gold ist von zwei Iod-Atomen linear umgeben, sodaß sich ein AuI_2^--Anion ergibt. Der mittlere Gold-Iod-Abstand beträgt 260 pm. Die Anordnung Iod-Gold-Iod ist mit einem Bindungswinkel von 175.42° nahezu linear, sodaß dieser Baugruppe die Symmetrie $D_{\infty h}$ zugeordnet werden kann. Das Rubidium, das auf der allgemeinen Lage 8f liegt, ist von 10 nächsten Iod-Nachbarn umgeben (Tab. 15). 8 der 10 Iod-Atome bilden zwei verzerrte Quadrate, die einen interplanaren Winkel von 20.65° einschließen. Das Rubidium befindet sich zwischen diesen

Ebenen, die wie bei einem quadratischen Antiprisma angeordnet sind. Die zwei übrigen Iod-Atome befinden sich auf der 4-zähligen Achse oberhalb und unterhalb des Antiprismas.

Auch in der Verbindung $Rb_3Au_3Cl_8$ ist das entsprechende Rubidiumatom auf gleiche Weise umgeben.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Rubidium-Iod-Abstände in $Rb_2AgAu_3I_8$ und die Rubidium-Chlor-Bindungslängen in $Rb_3Au_3Cl_8$ nebeneinander aufgeführt.

Tabelle 15 : Wichtige Rubidium-Iod-Abstände (pm) in $Rb_2AgAu_3I_8$ und Vergleich mit den entsprechenden Rb-Cl-Abständen in $Rb_3Au_3Cl_8$. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 8a und 9. Die Iod-Atome I(2''), I(3'''), I(1''') befinden sich translatorisch identisch längs [010] unter den Atomen I(2'), I(3') und I(1').

$Rb_2AgAu_3I_8$		$Rb_3Au_3Cl_8$	
Rb - I(4')	369.3	Rb- Cl(4')	388.7
Rb - I(1''')	378.6	Rb- Cl(1''')	362.2
Rb - I(2'')	379.6	Rb- Cl(2'')	362.1
Rb - I(1')	383.9	Rb- Cl(1')	393.9
Rb - I(2''')	386.9	Rb- Cl(2''')	362.5
Rb - I(1'')	387.6	Rb- Cl(1'')	340.9
Rb - I(3''')	393.3	Rb- Cl(3''')	294.2
Rb - I(4)	393.4	Rb- Cl(4)	331.9
Rb - I(3'')	395.0	Rb- Cl(3'')	328.0
Rb - $I(2^{IV})$	396.8	Rb- $Cl(2^{IV})$	351.7
:			
Rb - I	561.5	Rb - Cl	426.9
Winkel I(1''') - Rb - I(1')	157.36°		
Winkel Cl(1''') - Rb -Cl(1')	167.93°		

Die mittleren Au-I- und Rb-Cl-Abstände in diesen Verbindungen sind mit 386 pm bzw. 361 pm, größer als in den binären Verbindungen RbI [35] (d Rb-I = 366 pm) und RbCl [35] (d Rb-Cl = 328 pm). Diese Tatsache dürfte auf die unterschiedliche Koordinationszahl des Rubidiums zurückzuführen sein. Rubidiumchlorid und Rubidiumiodid kristallisieren beide in der Natriumchlorid-Struktur. Das Rubidium ist dabei von 6 nächsten Nachbarn oktaedrisch umgeben. Bei den Verbindungen $Rb_2AgAu_3I_8$ und $Rb_3Au_3Cl_8$ ist das Rubidium 10-fach koordiniert (Abb. 9).
Die Summe der kovalenten Radien [36] betragen bei Rubidium und Iod 349 pm und bei Rubidium und Chlor 315 pm, die Summe der Ionenradien ergibt 364 pm bzw. 329 pm. Das Rubidium liegt wohl in beiden Verbindungen als isoliertes Kation vor.

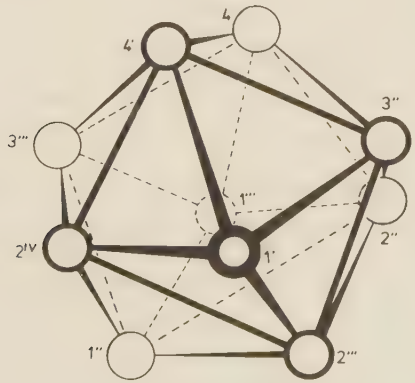


Abbildung 9 : Koordinationspolyeder des Rubidiums im $Rb_2AgAu_3I_8$ und $Rb_3Au_3Cl_8$

Die nächsten Nachbarn des Silbers sind vier Iod-Atome im Abstand von 284.4 pm bis 288.0 pm (s. Tab. 16). Diese bilden einen verzerrten Tetraeder der Symmetrie C_2. Die nächsten vier Iod-Atome, in Abbildung 10a mit 2', 2^V, 4' und 4''' bezeichnet, haben einen deutlich grösseren Abstand (432.1 und 481.1 pm) vom zentralen Silber und können nicht mehr zur Koordinationssphäre gerechnet werden. Die Bindungslängen sind etwas größer als im K_2AgI_3 (238 pm) [33], in dem das Ag-Atom nur drei Iod-Atome als nächste Nachbarn hat.

Im β-Silberiodid, das in der Wurtzitstruktur kristallisiert [37], ist das Silber tetraedrisch von vier Iod-Atomen umgeben, mit Abständen von 281.4 und 281.3 pm. Die nächsten Iod-Nachbarn in der zweiten Koordinationssphäre befinden sich in einer Entfernung von 469.7 pm. Der Abstand Ag-I mit 284.4 bzw. 288.0 pm im $Rb_2AgAu_3I_8$ ist, verglichen mit der aus anderen Verbindungen gewonnenen Summe der Ionenradien [38] von 333 pm, deutlich zu klein. Im β-Silberiodid hat man diese Verkürzung mit einer Deformation des I^- infolge eines homöopolaren Bindungsanteiles gedeutet [39]. Nach Untersuchungen von BURLEY [40] hätte die rein kovalente Ag-I-Bindung eine Länge von 274 pm, die rein ionische eine solche von 318 pm. Der polare Anteil der Bindung wird von verschiedenen Autoren je nach der Berechnungsart sehr unterschiedlich angegeben [41, 42, 43, 44]. Die Werte bewegen sich zwischen 59 % und 81.1 % ionischem Bindungsanteil. Analoge Verhältnisse können beim

$Rb_2AgAu_3I_8$ angenommen werden, sodaß das Silber weitgehend als Ag^+-Kation angesehen werden kann.

Tabelle 16 : Wichtige Silber-Iod-Abstände (pm) im $Rb_2AgAu_3I_8$ und Rubidium-Chlor-Abstände (pm) im $Rb_3Au_3Cl_8$ zum Vergleich.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte. Die Atombezeichnungen siehe Abb. 10a und b. Aus Symmetriegründen sind jeweils zwei der Ag-I- und Rb-Cl-Abstände gleich lang.

$Rb_2AgAu_3I_8$		$Rb_3Au_3Cl_8$	
Ag - I(4^{IV})	288.0(10)	Rb - Cl(4^{IV})	325.5(31)
Ag - I(4^{V})	288.0(10)	Rb - Cl(4^{V})	325.5(31)
Ag - I(3)	284.4(8)	Rb - Cl(3)	325.6(27)
Ag - I(3'')	284.4(8)	Rb - Cl(3'')	325.6(27)
Ag - I(2')	481.1(7)	Rb - Cl(2')	391.4(22)
Ag - I(2^{V})	481.1(7)	Rb - Cl(2^{V})	391.4(22)
Ag - I(4''')	432.1(8)	Rb - Cl(4''')	364.1(22)
Ag - I(4')	432.1(8)	Rb - Cl(4')	364.1(22)
		⋮	
		Rb - Cl	425.7(15)
Winkel:			
I(4^{IV})-Ag-I(4^{V})	98.77°		
I(3) -Ag-I(3'')	110.96°		

Das zweite Rubidium der Verbindung $Rb_3Au_3Cl_8$, das sich auf derselben speziellen Punktlage 4e der Raumgruppe C 2/c befindet, die das Silber im $Rb_2AgAu_3I_8$ besetzt, ist von 8 Chloratomen umgeben. Diese bilden einen

verzerrten Würfel. Der mittlere Rubidium-Chlor-Abstand beträgt 351 pm. In Abb. 10b ist deutlich zu erkennen, daß die Iod-Atome 2', 2^{V}, 3 und 3'' im $Rb_2AgAu_3I_8$ erheblich weiter vom zentralen Silber weggerückt sind, als dies in der reinen Rubidium-Verbindung der Fall ist.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Struktur-Amplituden befindet sich in Tabelle 24 am Ende dieser Arbeit in Kapitel 6.

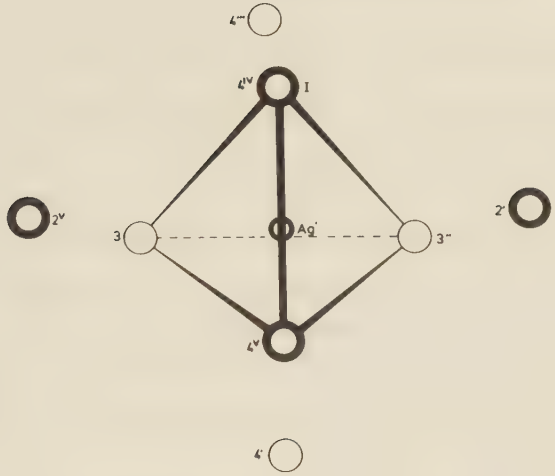


Abbildung 10a : Koordinationspolyeder des Silbers im $Rb_2AgAu_3I_8$

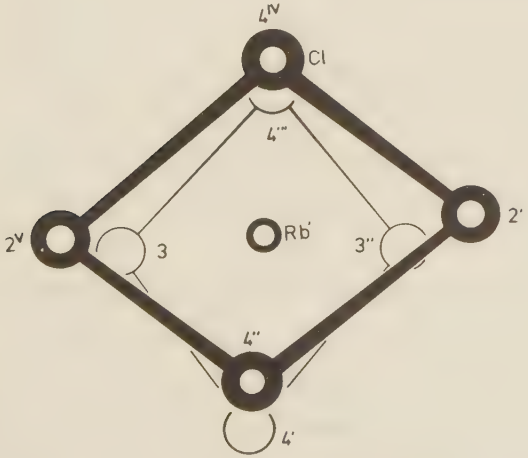


Abbildung 10b : Koordinationspolyeder des Rubidiums(2) im $Rb_3Au_3Cl_8$. Zur besseren Übersicht wurde dieser Polyeder leicht geneigt dargestellt.

3.8. Das FIR-Spektrum von $Rb_2AgAu_3I_8$

Das FIR-Spektrum von $Rb_2AgAu_3I_8$ ist in Abbildung 11 dargestellt. Es spiegelt die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Strukturelemente recht gut wieder. Der sehr starke Peak bei 190 cm^{-1} entspricht der asymmetrischen Valenzschwingung des Anions AuI_2^-. Die Schulter dieser Bande bei 195 cm^{-1} kann der Au-I-Valenzschwingung der quadratisch-planaren Baugruppe AuI_4^- zugeordnet werden. Die Valenzschwingung der AuI_2^--Gruppe liegt bei $AuIPPh_3$ [11] bei 188 cm^{-1}, für die Verbindung $(Bu_4N)AuI_2$ [45] ist sie mit 210 cm^{-1} angegeben.

Zum Vergleich wurde das Spektrum von $Rb_2Au_2I_6$ *) aufgenommen. Auch hier erscheinen die Valenzschwingungsbanden der quadratisch-planaren Gruppe bei 198 cm^{-1}, die der linearen Gruppe bei 188 cm^{-1}. Die Deformationsschwingungen dieser Baugruppen sind bei 90 cm^{-1} bzw. 67 oder 54 cm^{-1} als mittel starke Banden vorhanden. Im Spektrum des $Rb_2AgAu_3I_8$ findet man die Au-I-Deformationsschwingung für das AuI_4^--Anion bei 100 cm^{-1}, für das AuI_2^--Anion bei 71 oder 57 cm^{-1}.
Allein durch einen Vergleich mit den in der Literatur [45] angegebenen Werten (z.B. $(Bu_4N)AuI_2$ δAuI_2^- = 61 cm^{-1}) kann in dem Bereich der Deformationsschwingung der linearen Gruppe AuI_2^- zwischen den zwei gleich starken Banden bei 67 cm^{-1} und 54 cm^{-1} ($Rb_2Au_2I_6$) sowie bei

*) Für die Substanzprobe danke ich Fräulein M. Kölmel.

71 cm^{-1} und 57 cm^{-1} ($Rb_2AgAu_3I_8$) keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden.
Die Schwingungen der linearen AuI_2^--Gruppe sind intensiver als die der quadratisch-planaren AuI_4^--Anordnung, da sie in der Elementarzelle doppelt so häufig vorhanden sind.

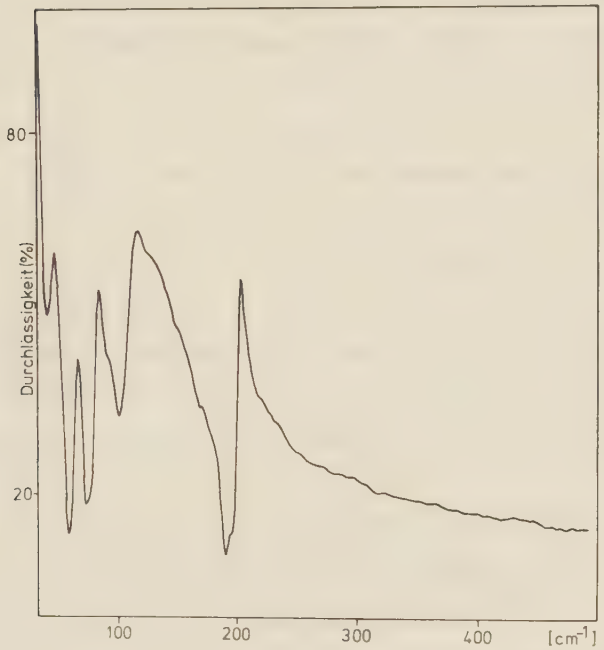


Abbildung 11 : Das FIR-Spektrum von $Rb_2AgAu_3I_8$ in einem Bereich von 30 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} (Polyethylen-Pressling)

Die in Tabelle 16 angegebenen Silber-Iod-Abstände, und die tetraedrische Koordination des Silbers sprechen für einen weitgehend ionischen Charakter der Ag-I-Bindungen. Die Ag-I-Bindungen haben deshalb nur im Bereich der Gitterschwingungen einen Anteil. Auf eine Zuordnung in diesem Bereich wurde verzichtet.

In Tabelle 17 befindet sich eine Zusammenstellung der beobachteten Banden der FIR-Spektren von $Rb_2AgAu_3I_8$ und $Rb_2Au_2I_6$, sowie Vergleichsdaten der Verbindungen $(Bu_4N)AuI_2$ [45] und $AuIPPh_3$ [11].

Tabelle 17 : Schwingungen in den FIR-Spektren von $Rb_2AgAu_3I_8$, $Rb_2Au_2I_6$, $(Bu_4N)AuI_2$ und $AuIPPh_3$ (cm^{-1})

Zuordnung	$Rb_2AgAu_3I_8$	$Rb_2Au_2I_6$	$(Bu_4N)AuI_2$	$AuIPPh_3$
$\nu_{as}(E_u)$ AuI_4^-	195 sch	198 sst		
$\nu_{as}(A_{1u})$ AuI_2^-	190 sst	188 sst	210	188
$\delta_d(E_u)$ AuI_4^-	100 m	90 m		
$\delta_d(E_{1u})$ AuI_2^-	71 st 57 st	67 m 54 m	61	
Gitter	39 s	27 s		

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Struktur des $Rb_2AgAu_3I_8$ aus den quadratisch-planaren AuI_4^-- und den linearen AuI_2^--Anionen als Grundgerüst aufgebaut ist. Das Rubidium liegt 10-fach koordiniert als freies Kation vor. Das Silber hat tetraedrische Umgebung und ist als Ag^+-Ion anzusehen.

Auf den Begriff "isotyp" wurde bereits im Kapitel 2.7. eingegangen. Mit den dort erwähnten Argumenten kann bei den Verbindungen $Rb_3Au_3Cl_8$ und $Rb_2AgAu_3I_8$ keine klare Entscheidung getroffen werden. Die Verbindungen haben ähnliche Achsen-Verhältnisse, die Ortskoordinaten entsprechender Atome stimmen gut überein. Auch die Ladungsschwerpunkte und die relative Orientierung der AuX_4^- und AuX_2^- ist in beiden Strukturen analog. Der auffälligste Unterschied besteht in der tetraedrischen Koordination des Silbers in $Rb_2AgAu_3I_8$ gegenüber der 8er-Koordination (Würfel) des Rubidiums in $Rb_3Au_3Cl_8$. Trotzdem glauben wir hier von isotypen Verbindungen sprechen zu können.

Ein wichtiges Ergebnis ist jedoch die Tatsache, daß das einwertige Silber in der Verbindung $Rb_2AgAu_3I_8$ nicht das einwertige Gold ersetzt, sondern einen Teil der Rubidiumatome. Dies weist daraufhin, daß das Silber hier eine größere Koordinationszahl und ionische Bindung, im Gegensatz zum kovalent gebundenen einwertigen Gold mit nur zwei Iod-Nachbarn, bevorzugt.

Die von ELLIOTT und PAULING geforderte Isotypie der Verbindungen $Cs_2Au_2Cl_6$ und $Cs_2AgAuCl_6$ läßt sich nicht mit den von uns gefundenen Ergebnissen in Einklang bringen. Dies veranlaßte uns diese alte Arbeit nochmals aufzugreifen, insbesondere da den Autoren damals nur Daten zur Verfügung standen, die aus Pulveraufnahmen gewonnen waren. Die Verbindung $Cs_2Au_2Cl_6$ ist erst 1974 von TINDEMANS und VERSCHOOR [46] mit Hilfe von Einkristallen erneut untersucht worden. Hierbei wurde, was die Kristallstruktur anbelangt, eine gute Übereinstimmung mit der Arbeit ELLIOTTs und PAULINGs gefunden.

4. Darstellung und Raumgruppe von $Cs_2AgAuCl_6$

4.1. Darstellung von $Cs_2AgAuCl_6$ [47]

Verdünnt salzsaure Lösungen von Silbernitrat, Cäsiumchlorid und Tetrachlorogoldsäure werden bei einem grossen Überschuß an Cäsiumchlorid und Salzsäure gemischt. Nach kurzem Eindampfen und Auskühlen bilden sich schwarze Kristalle, die zum Teil die Form kleiner rechteckiger Plättchen besitzen. Auch bei dieser Reaktion schied sich, wie bei der Darstellung von $AgAuCl_4$ Silberchlorid aus der Lösung ab.

Unter hydrothermalen Bedingungen entstand dasselbe Produkt, wie durch den Vergleich von GUINIER-Diagrammen festgestellt werden konnte. Auch diese, im experimentellen Teil beschriebene Präparationsmethode brachte nicht den gewünschten Erfolg. Es bildeten sich keine Kristalle aus, auch hier war das Produkt noch mit Silberchlorid versetzt.

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurden mit Kristallen der ersten Synthese und mit der in konzentrierter Salzsäure umkristallisierten Substanz durchgeführt.

4.2. Das GUINIER-Diagramm von $Cs_2AgAuCl_6$

Abbildung 12 zeigt eine Gegenüberstellung der GUINIER-Diagramme der Verbindungen $Cs_2Au_2Cl_6$ und $Cs_2AgAuCl_6$. Man kann deutlich erkennen, daß die Aufnahme des $Cs_2AgAuCl_6$ in einigen Reflexen hinsichtlich der Intensitäten und Lage gut mit der des $Cs_2Au_2Cl_6$ übereinstimmt. Das Pulverdiagramm der Silber-Verbindung weist allerdings insgesamt mehr Linien auf.

Wenn man die Weiterentwicklung der Aufnahmetechnik berücksichtigt, scheint es verständlich, daß ELLIOTT und PAULING die feinen Unterschiede, in den ihnen zur Verfügung stehenden Diagrammen, nicht beobachten konnten.

$Cs_2Au_2Cl_6$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm [4], die Gitterkonstanten betragen 749 pm (a) und 1087 pm (c).

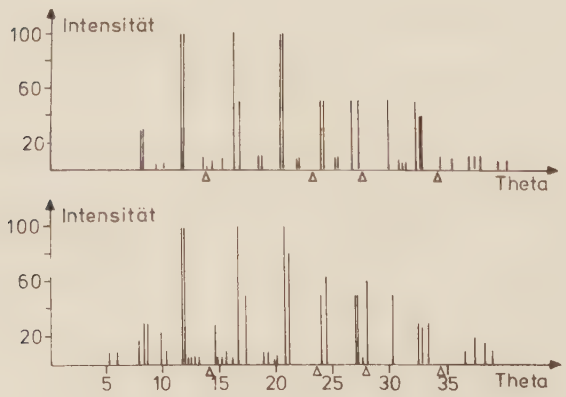


Abbildung 12 : Gegenüberstellung der GUINIER-Pulverdiagramme von $Cs_2Au_2Cl_6$ (oben) und $Cs_2AgAuCl_6$ (unten). Δ markiert die Lage der Si-Eichlinien.

Tabelle 18 : Indizierung und Netzebenenabstände für $Cs_2AgAuCl_6$ einer GUINIER-Aufnahme. Die Indizierung, die Berechnung der Gitterkonstanten und ihre Verfeinerung wurden in der tetragonalen Raumgruppe P4/mmm durchgeführt. Die genauen Gitterparameter betragen: a = b = 1521.71 pm, c = 1032.83 pm.

hkl	I_o	4θ	d_o	d_c
100				15.223
110				10.765
001				10.321
101	10	20.54	8.604	8.547
200				7.608
111				7.446
120				6.806
021				6.124
121	30	31.07	5.699	5.683
220	30	32.88	5.387	5.379
002	15	34.23	5.176	5.164
300	5	34.89	5.079	5.072
102				4.886
130	5	37.07	4.782	4.812
221				4.771
112				4.652
031	10	38.65	4.588	4.553
131	15	39.71	4.467	4.362
022				4.270
230				4.220
122	5	43.08	4.122	4.113
231	10	45.46	3.909	3.906
404	100	46.79	3.799	3.804
222	100	47.65	3.732	3.725
140				3.691
032				3.617
330				3.587
401	10	50.16	3.546	3.569

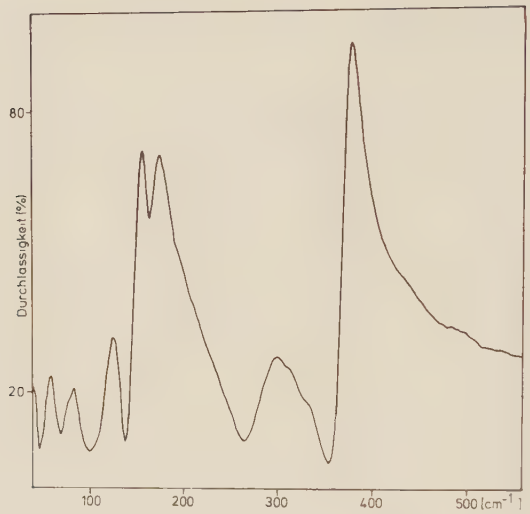
Fortsetzung Tabelle 18 :

hkl	I_o	4θ	d_o	d_c
132				3.519
141	5	51.11	3.483	3.475
003	5	52.11	3.417	3.442
240				3.403
331	5	52.72	3.378	3.388
013				3.355
113				3.276
232				3.267
241				3.232
023	5	56.66	3.147	3.137
123				3.070
042	30	58.32	3.060	3.063
050	5	58.70	3.040	3.043
340				
142	5	59.48	3.001	3.003
150				2.984
332				2.945
051	5	61.20	2.919	2.920
341				
223				2.898
151	15	62.45	2.862	2.867
033				2.847
242				2.840
250				2.826
133				2.798
251	5	65.81	2.719	2.726
440	100	66.67	2.686	2.690
233				2.666
052				2.621
350				2.610
441				2.603
152				2.583
004	60	69.39	2.583	2.582

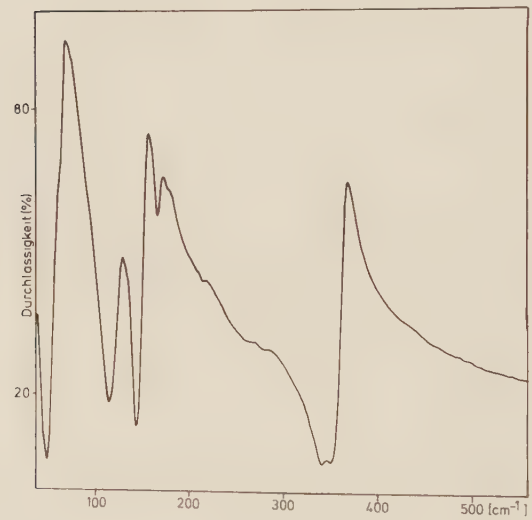
4.3. Die FIR-Spektren von $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au_2Cl_6$

Die FIR-Spektren der Verbindungen $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au_2Cl_6$ sind in Abbildung 13a bzw. b wiedergegeben. Das Spektrum von $Cs_2Au_2Cl_6$ zeigt bei 352 cm^{-1} eine sehr starke Absorptionsbande, die der asymmetrischen Au-Cl-Valenzschwingung der Rasse E_u der quadratisch-planaren Baugruppe $AuCl_4^-$ zugeordnet werden kann (s. FIR-Spektrum von $AgAuCl_4$ in Kap. 2.3.). Bei 340 cm^{-1} erscheint die Valenzschwingung der Rasse A_{1u} der linearen $AuCl_2^-$- Einheit.

Die Deformationsschwingung des $AuCl_4^-$-Anions tritt bei 165 cm^{-1} auf. Für die asymmetrische Au-Cl-Deformationsschwingung der $AuCl_2^-$-Einheit kommen die zwei starken Banden bei 144 cm^{-1} und 114 cm^{-1} in Frage. Für die Verbindung $(Bu_4N)AuCl_2$ [45] ist für diese Schwingung in der $AuCl_2^-$-Gruppe die Wellenzahl 116 cm^{-1} angegeben. Daher erscheint es sinnvoll, den Peak bei 114 cm^{-1} der Deformationsschwingung der linearen $AuCl_2^-$-Gruppe zuzuordnen. Die Peaks bei 144 cm^{-1} und 46 cm^{-1} wären dann auf Gitterschwingungen zurückzuführen.



a



b

Abbildung 13a und b: Die FIR-Spektren von $Cs_2AgAuCl_6$ (a) und $Cs_2Au_2Cl_6$ (b) in einem Bereich von 40 bis 500 cm^{-1} (Polyethylen-Pressling)

Der Vermutung von ELLIOTT und Pauling entsprechend, sollte das Ag^+ in $Cs_2AgAuCl_6$ das Au^+ in $Cs_2Au_2Cl_6$ ersetzen.

Im FIR-Spektrum des $Cs_2AgAuCl_6$ wird jedoch nur eine sehr starke Bande bei 354 cm^{-1} gefunden. Es handelt sich um die asymmetrische Valenzschwingung E_u der $AuCl_4^-$-Einheit. Die zugehörige Deformationsschwingung erscheint erwartungsgemäß bei 163 cm^{-1}. Diese Bandenlagen stimmen mit dem Spektrum des $Cs_2Au_2Cl_6$ gut überein.

Die asymmetrische Valenzschwingung einer linearen $AgCl_2^-$-Gruppe sollte nach Literaturangaben [48] bei 333 cm^{-1}, die Deformationsschwingung bei 88 cm^{-1} liegen. Beobachtet wird eine starke Absorption bei 265 cm^{-1}. Diese Verschiebung nach niedriger Energie kann durch eine Bindungsschwächung erklärt werden, die eventuell durch eine höhere Koordinationszahl des Silbers und durch einen grösseren ionogenen Anteil der Ag-Cl-Bindungen hervorgerufen wird.
Dieser Sachverhalt unterstützt unsere Annahme, daß das Ag^+ in $Cs_2AgAuCl_6$ ionisch gebunden ist und eine höhere Koordinationszahl als 2 besitzt.
Es erscheint daher nicht sinnvoll nach einer Ag-Cl-Deformationsschwingung zu suchen. Zumindest ist eine sichere Zuordnung unterhalb 130 cm^{-1} nicht möglich.

In Tabelle 19 sind die Schwingungsfrequenzen der FIR-Spektren von $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au_2Cl_6$ im Vergleich mit $(Bu_4N)AuCl_2$ [45] und $AuCl_4^-$ [14] angeführt.

Tabelle 19 : Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in den FIR-Spektren von $Cs_2Au_2Cl_6$, $Cs_2AgAuCl_6$, $(Bu_4N)AuCl_2$ [45] und $AuCl_4^-$ [14]

Zuordnung	$Cs_2Au_2Cl_6$	$Cs_2AgAuCl_6$	$(Bu_4N)AuCl_2$ [45]	$AuCl_4^-$ [14]
$\nu_{as}(E_u)$ $AuCl_4^-$	352 sst	354 sst		356
$\nu_{as}(A_{1u})$ $AuCl_2^-$	340 sst		350	
ν_{as} Ag-Cl		265 st		
$\delta_{as}(E_u)$ $AuCl_4^-$	165 m	163		173
Gitter	144 st	137 st		
Gitter		100 st		
$\delta_{as}(E_{1u})$ $AuCl_2^-$	114 st		116	
Gitter	46 sst	67 m		
Gitter		44 st		

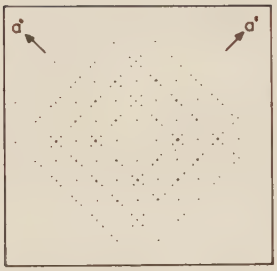
Da die Valenz- und Deformationsschwingungen der linearen $AuCl_4^-$-Gruppe im Spektrum des $Cs_2AgAuCl_6$ nicht auftreten, kann als sicher angesehen werden, daß kein einwertiges Gold in dieser Verbindung vorhanden ist. Das Silber befindet sich auf den identischen Gold(I)-Plätzen der Verbindung $Cs_2Au_2Cl_6$. Es hat jedoch, wie schon gezeigt wurde, keine lineare Umgebung. Bei den Verbindungen $AgAuCl_4$ und $Rb_2AgAu_3I_8$ besetzt das Silber einen Teil der Alkali-Plätze. Offensichtlich ist aber die Koordinationszahl 12 des Cäsiums in $Cs_2AgAuCl_6$ zu groß, sodaß das kleinere Silber das Cäsium nicht teilweise substituiert.

4.4. Kristalldaten und Bestimmung der Raumgruppe

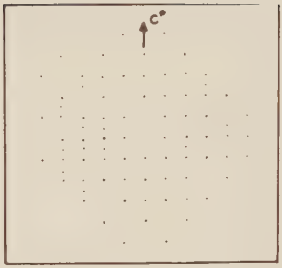
Zur Festlegung der Raumgruppe und der Gitterdaten wurden mehrere Kristalle verschiedener Größe und Form mit Hilfe von BUERGER-Präzessionsdiagrammen untersucht. Aus den in Abbildung 14 gezeichneten Schichten konnte die Raumgruppe wie folgt festgelegt werden:
Es sind keine integralen Auslöschungen zu erkennen, so daß der BRAVAIS-Typ als primitiv (P) angegeben werden muß. Durch das Auftreten einer 4-zähligen Achse parallel [001] und dreier Spiegelebenen parallel [001], [100] und [110] ergibt sich die LAUE-Symmetrie zu 4/mmm.
Es konnten weder integrale, zonale oder seriale Auslöschungen beobachtet werden.
Somit kann die Raumgruppe zu P4/mmm festgelegt werden.

Die Gitterparameter, die aus diesen Aufnahmen berechnet wurden sind: a = b = 1516 pm, c = 1029 pm.

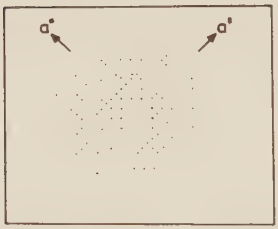
ELLIOTT und PAULING fanden für diese Verbindung die ebenfalls tetragonale Raumgruppe I4/mmm und berechneten die Achsenlängen der Elementarzelle zu a = 738 pm und c = 1101 pm. Diese Elementarzelle entspricht im Volumen recht genau 1/4 der von uns aufgestellten Einheit. Durch die Verdoppelung der Gitterparameter a und b ergibt sich eine viermal so große Grundfläche der Elementarzelle. Fügt man vier der innenzentrierten Elementarzellen aneinander, so ergibt sich zwangsweise eine primitive Zelle.



Äquator (hk0)

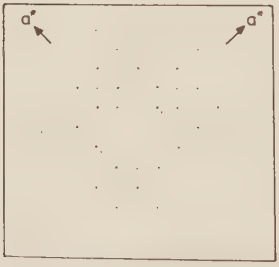


Schicht [110]

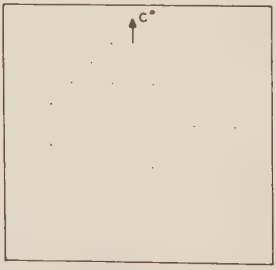


1. Schicht (hk1)

1. Schicht ∥ [110]



2. Schicht (hk2)



2. Schicht ∥ [110]

Abbildung 14 : BUERGER-Präzessionsdiagramme eines Einkristalls von $Cs_2AgAuCl_6$, mit eingezeichnet sind die Achsen des reziproken Gitters

Alle bis jetzt gefundenen Ergebnisse widersprechen klar der von ELLIOTT und PAULING geforderten Isotypie der Verbindungen $Cs_2Au_2Cl_6$ und $Cs_2AgAuCl_6$.
Wie an den beschriebenen Beispielen der Verbindungen $AgAuCl_4$ und $Rb_2AgAu_3I_8$ zu sehen ist, zeigt das Silberion jedoch eine ausgeprägte Tendenz zu einer höheren Koordinationszahl und zu einer mehr ionischen Bindung. Die niedrigere Raumgruppensymmetrie des $Cs_2AgAuCl_6$ würde die dazu notwendige Umgruppierung der Chloratome zulassen. Außerdem weist auch das FIR-Spektrum auf das Fehlen einer $AgCl_2^-$-Baugruppe hin. Der auffälligste Unterschied ist in den verschiedenen Raumgruppen dieser beiden Verbindungen zu sehen. $Cs_2Au_2Cl_6$ kristallisiert in der Raumgruppe I4/mmm (Nr. 139), $Cs_2AgAuCl_6$ dagegen besitzt die Raumgruppe P4/mmm (Nr. 123) (Tab. 20).

Tabelle 20 : Kristalldaten der Verbindungen $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au_2Cl_6$ [46]

	$Cs_2AgAuCl_6$	$Cs_2Au_2Cl_6$
a (pm)	1521.71	749.5
c (pm)	1032.83	1087.0
Raumgruppe	P4/mmm	I4/mmm
oder	Pmmm	

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Darstellung von gefälltem Gold [36]

Elementares Gold wird in Königswasser gelöst und eingedampft bis alle oxidierenden Komponenten (HNO_3) entfernt sind. Eventuell verdünnt man mit Salzsäure. Anschließend wird das Volumen der Lösung auf dem Wasserbad eingeent und das Gold mit SO_2-Wasser reduziert. Es fällt dabei in feinverteilter und damit in reaktionsfähiger Form an. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet es mehrere Stunden bei 200°C.

5.2. Darstellung von Tetrachlorogoldsäure [28]

Gefälltes Gold wird in Königswasser gelöst und die Salpetersäure abgeraucht. Man verdünnt die Lösung mehrmals mit konzentrierter Salzsäure und engt dann das Volumen vorsichtig auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation der Tetrachlorogoldsäure ein. Nach dem Abkühlen saugt man ab und trocknet im Vakuum.

Tetrachlorogoldsäure ist hygroskopisch und wird deshalb in einem trockenen Schlenkrohr unter Stickstoff als Schutzgas aufbewahrt.

5.3. Darstellung von Silbertetrachloroaurat(III) [10]

Nach der Gleichung

$$HAuCl_4 + AgNO_3 \xrightarrow{HNO_3} AgAuCl_4 + HNO_3$$

gibt man zu einem Überschuß von Tetrachlorogoldsäure, gelöst in konzentrierter Salpetersäure, Silbernitrat, das ebenfalls in HNO_3 gelöst wird. Man raucht mehrmals mit HNO_3 ab. Das entstandene $AgAuCl_4$ wird abgesaugt, mit konzentrierter HNO_3 gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.
Auf diese Weise erhält man ein mikrokristallines Produkt, das auch nach Umkristallisation in Salpetersäure noch Spuren von Silberchlorid enthält.

5.4. Darstellung von Silbertetrachloroaurat(III) unter hydrothermalen Bedingungen

Man füllt in eine Glasampulle 489 mg (1.440 mmol) $HAuCl_4$ und 205mg (1.207 mmol) $AgNO_3$ und fügt portionsweise 5 ml konz. HNO_3 hinzu, die man durch einen langen Trichter bis auf den Boden der Ampulle tropfen läßt. Hierbei wird die Ampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so daß die HNO_3-Tropfen sofort ausfrieren und die Ampulle nicht sprengen können. Anschließend wird die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen und bei 130°C mehrere Tage getempert. Man erhält auf diese Weise größere plättchenförmige Einkristalle.

5.5. Darstellung von Silbertetrabromoaurat(III)

Nach der Gleichung

$$HAuBr_4 + AgNO_3 \xrightarrow{HNO_3} AgAuBr_4 + HNO_3$$

gibt man zu einem Überschuß von Tetrabromogoldsäure, gelöst in konzentrierter Salpetersäure, Silbernitrat, das ebenfalls in HNO_3 gelöst wird. Man raucht mehrmals mit HNO_3 ab. Das entstandene $AgAuBr_4$ wird abgesaugt, mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.
Das so erhaltene Produkt ist mit Silberbromid verunreinigt.

Tabelle 21 : GUINIER-Aufnahme von $AgAuBr_4$

I_o(%)	4θ	d_o(pm)	I_o(%)	4θ	d_o(pm)
5	25.52	693.1	50	49.62	358.6
40	27.66	639.7	10	50.22	354.4
40	28.06	630.6	80	52.34	340.2
40	29.12	607.8	50	54.14	329.1
30	33.28	532.2	10	54.84	324.9
80	33.62	526.9	10	55.26	322.6
40	34.06	520.3	10	55.68	320.1
5	43.08	412.2	5	56.08	317.9
5	43.60	407.3	5	57.34	311.1
30	45.24	392.7	100	59.56	299.8
10	45.74	388.4	5	60.32	296.0
80	47.66	373.0	15	61.68	293.0
5	48.82	364.4			

5.6. Darstellung von "$AgAuI_4$"

20 ml der in Kapitel 5.7. beschriebenen 2 %igen Goldlösung werden mit 0.477 g (2.03 mmol) AgI versetzt. Man erwärmt in konzentrierter HI als Reaktionsmittel. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad erhält man ein öliges Produkt, das am Hochvakuum getrocknet wird. Dabei sublimiert Iod ab. Zurück bleibt ein grau-schwarzes Produkt, das mit AgI verunreinigt ist. Die Zählrohraufnahme dieses Produktes zeigt Peaks, die den Verbindungen AgI, γ-$AgAuI_2$ [12] und "$AgAuI_4$" zuzuordnen sind. Die eindeutig charakterisierten Reflexe der zuletzt genannten Verbindung sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22 : Zählrohraufnahme von "$AgAuI_4$"

I_o(%)	4θ	d_o(pm)	I_o(%)	4θ	d_o(pm)
50	54.36	328.1	10	73.34	245.1
80	58.12	307.3	10	74.18	242.4
10	64.00	279.7	15	83.94	215.3

5.7. Lösen von Gold in einem Gemisch von Iodwasserstoffsäure, Ether und Iod

Etwa 500 mg gefälltes Gold wird in einen 250 ml Rundkolben gegeben und mit ca. 70 ml konstant-siedender Iodwasserstoffsäure (57 %ig) versetzt. Als Katalysator fügt man einige Körnchen elementares Iod und 5 ml Diethylether hinzu. Man erwärmt unter Rückfluß bis zum Sieden. Sollte nach 2-3 Stunden sich nicht alles Gold gelöst haben, versetzt man nochmals mit Ether und erwärmt erneut. Nach dem Abkühlen sammelt sich langsam am Boden des Gefäßes eine ölige Schicht an, die abgetrennt wird. In ihr liegt das Gold gelöst in ein- und dreiwertiger Oxidationsstufe nebeneinander vor. Dieses Öl wird für weitere Reaktionen direkt eingesetzt. Der Goldgehalt wird auf das Volumen der Lösung umgerechnet.

5.8. Darstellung von $Rb_2AgAu_3I_8$ [25]

Zu 20 ml einer an Gold 2 %igen Lösung gibt man 2876 mg (13.54 mmol) RbI und 730 mg (4.297 mmol) $AgNO_3$, beides gelöst in 57 %iger HI. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad scheiden sich schwarze Kristalle ab, die abfiltriert werden. Die Substanz ist nicht hygroskopisch, die Oberfläche der Kristalle überzieht sich allerdings an der Luft nach einigen Tagen mit einer weißen Schicht.

Die auf die oben beschriebene Weise präparierte Substanz war mit Rb_2AgI_3 verunreinigt (s. Kap. 3.2.). Läßt man nach dem Erwärmen die Lösung längere Zeit bei Raumtemperatur stehen, ohne die Kristalle abzufiltrieren, erhält man, wenn die Mutterlauge fast vollständig verdunstet ist, sehr große, regelmäßige Kristalle ohne Verunreinigungen.

5.9. Darstellung von $Rb_2Au_2I_6$

Führt man die eben beschriebene Reaktion ohne Silbernitrat durch, erhält man die Verbindung $Rb_2Au_2I_6$, die bereits von FERRARI und TANI [49] durch Umsetzung von $HAuCl_4$ mit einem Überschuß an konzentrierter RbI-Lösung dargestellt wurde. Durch einen Vergleich der GUINIER-Diagramme stellte sich die auf verschiedenen Wegen dargestellte Verbindung als identisch heraus.

5.10. Darstellung von $Cs_2AgAuCl_6$ [50]

Zu 2 g $HAuCl_4 \times 4\ H_2O$ werden verdünnt salzsaure Lösungen von 4124 mg Silbernitrat und 4088 mg Cäsiumchlorid gegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbad und läßt auskristallisieren. Das Produkt ist mit AgCl verunreinigt. Ein saubereres Produkt erhält man durch Umkristallisieren

mit konz. HCl. Die bei der Darstellung von $AgAuCl_4$ beschriebene Methode mit Hilfe einer Glasampulle ergibt hier keine besseren Ergebnisse.

5.11. Präparation der Kristalle

Die Einkristalle der Verbindung $AgAuCl_4$ wurden mit Zapponlack oder Schliffett (LITHELEN der Firma Leybold-Heraeus) in einem MARK-Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 0.1 mm festgeklebt.
Für die Kristalle der Verbindung $Rb_2AgAu_3I_8$ erwies sich der Klebstoff UHU (Fischer) als gut geeignet, ebenso wie der lösungsmittelfreie Zweikomponentenkleber UHU-plus. Die Kristalle wurden ohne besondere Schutzmaßnahmen in 0.3 mm MARK-Röhrchen abgefüllt.
Die Kristalle der Verbindung $Cs_2AgAuCl_6$ zersetzten sich bei Verwendung der beschriebenen Klebstoffe. Verwendung fand deshalb Raupenleim der Firma Hoechst.

Die Pulverdiagramme *) wurden mit Hilfe der evakuierbaren GUINIER-Kamera FR 552 der Firma Enraf-Nonius angefertigt. Die Einkristalldaten der Verbindungen $Rb_2AgAu_3I_8$ und $Cs_2AgAuCl_6$ wurden aus Aufnahmen der BUERGER-Kamera der Firma Huber und mit dem RECIPROCAL LATTICE EXPLORER der Firma Stoe gewonnen, die der Substanz $AgAuCl_4$ mit der WEISSENBERG-und BUERGER-Kamera

*) Für die Aufnahmen danke ich Frau R. Hüpper

der Firma Enraf-Nonius.

Zur Messung der Einkristallreflexintensitäten stand ein automatisches 4-Kreis-Diffraktometer derselben Firma zur Verfügung.

Die FIR-Spektren *) wurden mit dem Gerät 114c IFS der Firma Bruker aufgenommen.

---

*) Für die Aufnahmen danke ich Herrn G. Farag

6. F_o-F_c-Tabellen der Verbindungen $AgAuCl_4$ und $Rb_2AgAu_3I_8$

In Tabelle 23 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o des $AgAuCl_4$ den berechneten Werten F_c gegenübergestellt. Tabelle 24 enthält die F_o-F_c-Liste des $Rb_2AgAu_3I_8$. Den einzelnen Berechnungen liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 3 und 4 für das $AgAuCl_4$ bzw. aus den Tabellen 10 und 11 für das $Rb_2AgAu_3I_8$ sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [34] zugrunde.

Tabelle 23 : Vergleich der experimentell bestimmten Strukturfaktoren F_o mit den berechneten Strukturfaktoren F_c von $AgAuCl_4$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
4	0	0	175	178	-2	3	1	28	-17	-14	2	2	59	54
6	0	0	266	277	-8	3	1	22	-13	11	3	2	45	45
8	0	0	266	270	-12	3	1	39	28	9	3	2	69	70
10	0	0	127	122	-3	4	1	28	39	7	3	2	128	132
12	0	0	68	62	-9	4	1	41	24	5	3	2	145	156
14	0	0	80	74	16	0	2	30	36	3	3	2	150	155
16	0	0	66	56	14	0	2	77	74	1	3	2	187	198
1	1	0	155	174	12	0	2	71	68	-1	3	2	236	230
3	1	0	95	107	10	0	2	57	54	-3	3	2	211	209
5	1	0	87	92	8	0	2	119	126	-5	3	2	188	187
7	1	0	124	135	6	0	2	176	193	-7	3	2	154	154
9	1	0	137	147	4	0	2	117	124	-9	3	2	100	101
11	1	0	96	98	2	0	2	69	72	-11	3	2	83	79
13	1	0	61	55	0	0	2	155	143	-13	3	2	71	77
0	2	0	316	342	-2	0	2	172	148	8	4	2	45	49
4	2	0	223	240	-4	0	2	152	139	6	4	2	73	76
6	2	0	161	169	-6	0	2	173	168	4	4	2	76	81
8	2	0	157	161	-8	0	2	126	128	2	4	2	49	55
10	2	0	131	135	-10	0	2	92	93	-2	4	2	76	72
12	2	0	67	70	-12	0	2	119	114	-4	4	2	90	88
1	3	0	133	141	-14	0	2	99	99	-10	4	2	57	57
3	3	0	37	41	-16	0	2	43	46	-12	4	2	68	62
5	3	0	71	55	13	1	2	81	74	5	5	2	86	75
7	3	0	113	126	11	1	2	94	90	3	5	2	87	86
9	3	0	98	100	9	1	2	84	88	-1	5	2	87	78
11	3	0	57	47	7	1	2	151	157	-3	5	2	126	107
0	4	0	160	167	5	1	2	277	302	-5	5	2	92	84
2	4	0	136	140	3	1	2	362	342	6	1	3	20	27
4	4	0	107	105	-1	1	2	353	363	2	1	3	55	-58
6	4	0	99	100	-3	1	2	471	508	0	1	3	33	29
8	4	0	112	90	-5	1	2	356	366	-2	1	3	89	81
10	4	0	70	64	-7	1	2	173	173	-8	1	3	45	56
1	5	0	38	46	-9	1	2	146	150	-10	1	3	28	25
3	5	0	44	53	-11	1	2	158	164	-12	1	3	32	-24
7	5	0	49	38	-13	1	2	102	106	7	2	3	23	-25
8	1	1	31	-36	-15	1	2	39	51	5	2	3	29	-53
6	1	1	41	41	12	2	2	79	72	3	2	3	19	13
2	1	1	90	-103	10	2	2	71	74	-1	2	3	49	-51
-2	1	1	87	93	8	2	2	61	63	-3	2	3	36	-47
-4	1	1	19	-17	6	2	2	118	123	-9	2	3	17	-16
-6	1	1	52	-49	4	2	2	165	182	-2	3	3	18	-17
-8	1	1	23	28	2	2	2	74	81	5	4	3	20	-1
7	2	1	21	-21	0	2	2	16	25	0	5	3	21	11
3	2	1	37	33	-2	2	2	147	148	14	0	4	34	39
-1	2	1	37	-38	-4	2	2	198	203	12	0	4	57	5
-9	2	1	20	-19	-10	2	2	118	124	10	0	4	101	94
4	3	1	16	-7	-12	2	2	104	109	8	0	4	151	149

Fortsetzung Tabelle 23 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
6	0	4	135	136	-15	3	4	69	71	-3	1	6	432	479
4	0	4	159	158	6	4	4	63	63	-5	1	6	301	282
2	0	4	375	382	4	4	4	95	88	-7	1	6	21[illegible]	197
-4	0	4	296	25[illegible]	2	4	4	126	129	-9	1	6	245	235
-6	0	4	456	435	0	4	4	141	139	-11	1	6	216	211
-8	0	4	345	332	-2	4	4	133	118	-13	1	6	112	110
-10	0	4	127	117	-6	4	4	137	134	-15	1	6	63	63
-12	0	4	96	94	-8	4	4	107	107	-17	1	6	71	69
-14	0	4	133	131	-10	4	4	75	71	10	2	6	50	46
-16	0	4	84	82	-12	4	4	59	59	6	2	6	108	102
-18	0	4	36	34	1	5	4	39	45	4	2	6	106	109
11	1	4	98	82	-1	5	4	50	39	2	2	6	33	57
9	1	4	101	99	-7	5	4	46	43	0	2	6	69	70
7	1	4	71	74	2	1	5	63	-70	-2	2	6	160	164
5	1	4	89	9[illegible]	0	1	5	15	9	-4	2	6	135	131
3	1	4	161	165	-2	1	5	71	73	-6	2	6	35	35
1	1	4	166	168	-4	1	5	36	-42	-8	2	6	81	82
-1	1	4	84	78	-6	1	5	60	-56	-10	2	6	162	161
-3	1	4	71	65	-8	1	5	34	44	-12	2	6	105	108
-5	1	4	143	139	-12	1	5	29	-23	-16	2	6	56	60
-7	1	4	171	167	3	2	5	19	6	9	3	6	55	52
-9	1	4	136	133	1	2	5	30	9	7	3	6	98	95
-11	1	4	99	97	-1	2	5	16	-15	5	3	6	87	91
-13	1	4	86	85	-5	2	5	42	45	3	3	6	56	67
-17	1	4	64	62	-15	2	5	15	-2	1	3	6	153	156
12	2	4	61	55	-6	3	5	16	-9	-1	3	6	208	211
10	2	4	94	94	-8	3	5	18	-12	-3	3	6	186	183
8	2	4	89	86	-1	4	5	40	36	-5	3	6	173	163
6	2	4	97	95	-3	4	5	30	30	-7	3	6	173	169
4	2	4	183	193	12	0	6	27	30	-11	3	6	103	102
2	2	4	246	272	8	0	6	109	111	-13	3	6	87	89
0	2	4	250	26[illegible]	6	0	6	136	137	-15	3	6	62	64
-2	2	4	263	263	4	0	6	65	63	6	4	6	61	60
-4	2	4	275	279	2	0	6	76	72	2	4	6	43	45
-6	2	4	249	248	0	0	6	191	184	0	4	6	62	59
-8	2	4	201	204	-2	0	6	174	155	-2	4	6	81	75
-10	2	4	151	152	-6	0	6	126	108	-4	4	6	71	68
-12	2	4	94	92	-8	0	6	158	147	-6	4	6	42	51
-14	2	4	72	72	-10	0	6	128	124	-8	4	6	58	53
-16	2	4	68	70	-12	0	6	125	121	-12	4	6	71	69
9	3	4	75	73	-14	0	6	108	105	-1	5	6	85	77
7	3	4	73	78	-16	0	6	59	64	-3	5	6	109	100
5	3	4	49	49	-18	0	6	41	49	-7	5	6	54	53
3	3	4	71	77	-20	0	6	43	47	-9	5	6	73	68
1	3	4	135	142	11	1	6	51	44	6	1	7	34	15
-1	3	4	98	93	9	1	6	66	64	2	1	7	28	-34
-5	3	4	87	82	7	1	6	118	119	0	1	7	23	14
-7	3	4	147	150	5	1	6	169	167	-2	1	7	5	42
-9	3	4	89	90	3	1	6	162	164	-6	1	7	2[illegible]	-17
-11	3	4	33	42	1	1	6	198	197	-8	1	7	51	52
-13	3	4	73	69	-1	1	6	348	340	5	2	7	34	-22

Fortsetzung Tabelle 23 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	2	7	16	7	-3	3	8	38	37	-5	1	10	196	187
-1	2	7	45	-54	-5	3	8	101	99	-7	1	10	222	212
-9	2	7	36	-33	-7	3	8	123	121	-9	1	10	264	247
8	3	7	23	-11	-9	3	8	53	56	-11	1	10	198	187
-14	3	7	22	16	-11	3	8	51	46	-13	1	10	108	101
5	4	7	17	-4	-13	3	8	89	93	-15	1	10	92	88
1	4	7	23	-15	-15	3	8	78	82	-17	1	10	95	96
0	5	7	18	-5	4	4	8	41	66	-19	1	10	66	65
-2	5	7	25	-1	2	4	8	82	86	-21	1	10	37	33
-8	5	7	15	9	0	4	8	82	86	6	2	10	57	55
10	0	8	47	49	-2	4	8	13	9	4	2	10	52	58
8	0	8	69	68	-4	4	8	128	122	0	2	10	84	90
6	0	8	74	81	-6	4	8	132	132	-4	2	10	67	66
4	0	8	128	125	-8	4	8	99	95	-6	2	10	31	37
2	0	8	226	221	-10	4	8	8	73	-8	2	10	142	104
0	0	8	258	243	-12	4	8	77	77	-10	2	10	133	138
-2	0	8	209	192	-3	5	8	60	45	-12	2	10	76	73
-8	0	8	295	266	-5	5	8	58	45	-14	2	10	52	50
-10	0	8	122	116	2	1	9	27	-35	-16	2	10	76	83
-14	0	8	176	173	-4	1	9	41	-46	3	3	10	53	53
-16	0	8	86	85	-6	1	9	37	-32	1	3	10	117	115
-18	0	8	43	38	5	2	9	38	-18	-1	3	10	137	142
-20	0	8	54	49	3	2	9	21	1	-3	3	10	108	110
5	1	8	96	92	-5	2	9	19	25	-5	3	10	130	123
3	1	8	137	141	-11	2	9	31	24	-7	3	10	170	167
1	1	8	101	95	-15	2	9	17	2	-9	3	10	142	143
-1	1	8	51	47	4	3	9	30	-17	-11	3	10	96	96
-3	1	8	106	112	-12	3	9	19	15	-13	3	10	89	89
-5	1	8	160	154	1	4	9	17	-5	-15	3	10	79	78
-7	1	8	124	112	-5	4	9	16	-22	0	4	10	57	58
-9	1	8	93	82	-11	4	9	30	7	-2	4	10	61	56
-11	1	8	106	106	6	0	10	62	65	-4	4	10	38	44
-13	1	8	113	116	2	0	10	87	88	-10	4	10	67	65
-15	1	8	91	93	0	0	10	162	161	-12	4	10	59	58
-17	1	8	69	66	-2	0	10	97	90	8	1	11	23	-5
-19	1	8	58	47	-4	0	10	34	30	-2	1	11	29	24
8	2	8	51	38	-6	0	10	116	106	-8	1	11	35	36
6	2	8	63	65	-8	0	10	157	152	-16	1	11	18	23
4	2	8	134	14	-10	0	10	105	95	-18	1	11	33	-4
2	2	8	158	16	-12	0	10	94	87	3	2	11	35	7
0	2	8	127	135	-14	0	10	109	107	1	2	11	16	-9
-2	2	8	192	192	-16	0	10	79	84	-5	2	11	30	29
-4	2	8	265	265	-18	0	10	62	62	-15	2	11	13	-4
-6	2	8	238	233	-20	0	10	54	55	-4	3	11	26	28
-8	2	8	178	179	9	1	10	55	45	6	0	12	57	54
-10	2	8	157	157	7	1	10	68	64	4	0	12	81	73
-12	2	8	124	126	5	1	10	72	72	2	0	12	104	98
-14	2	8	97	99	3	1	10	82	87	0	0	12	112	115
3	3	8	77	77	1	1	10	148	144	-2	0	12	138	137
1	3	8	96	96	-1	1	10	228	215	-4	0	12	220	207
-1	3	8	57	56	-3	1	10	237	221	-6	0	12	262	245

Fortsetzung Tabelle 23 :

h	k	l	F_o	F_c
-8	0	12	182	174
-10	0	12	136	133
-12	0	12	190	182
-14	0	12	156	162
-16	0	12	73	72
-18	0	12	51	51
7	1	12	36	33
3	1	12	81	76
-1	1	12	58	57
-3	1	12	113	115
-5	1	12	113	107
-7	1	12	32	50
-9	1	12	64	63
-11	1	12	114	115
-13	1	12	107	107
-15	1	12	73	73
-17	1	12	63	65
-19	1	12	54	61
2	2	12	73	70
-2	2	12	140	141
-4	2	12	185	188
-6	2	12	150	147
-8	2	12	127	132
-10	2	12	150	158
-12	2	12	135	138
-14	2	12	93	96
-16	2	12	47	79
1	3	12	44	53
-5	3	12	82	79
-7	3	12	66	72
-9	3	12	36	39
-11	3	12	51	55
-13	3	12	97	91
-4	4	12	96	96
-6	4	12	91	94
-8	4	12	72	71
-10	4	12	76	74
-8	1	13	36	36
-14	1	13	23	14
-18	1	13	74	-5
-3	2	13	36	-8
-4	3	13	15	-6
-10	3	13	31	7
-14	3	13	15	4
2	0	14	75	74
0	0	14	109	95
-2	0	14	38	39
-4	0	14	45	35
-6	0	14	111	112
-8	0	14	106	113
-10	0	14	45	45
-12	0	14	63	64
-14	0	14	102	108
-16	0	14	77	83
-20	0	14	52	56
5	1	14	44	33
3	1	14	63	57
1	1	14	88	89
-1	1	14	105	101
-3	1	14	101	104
-5	1	14	128	133
-7	1	14	176	173
-9	1	14	163	176
-11	1	14	132	132
-13	1	14	101	102
-15	1	14	114	107
-17	1	14	94	97
-19	1	14	57	6
0	2	14	56	62
-2	2	14	7	6
-6	2	14	66	55
-10	2	14	73	82
-16	2	14	77	87
-3	3	14	54	57
-5	3	14	93	93
-7	3	14	126	133
-9	3	14	113	115
-11	3	14	46	73
-6	1	15	37	-7
-8	1	15	31	25
-7	2	15	21	-15
2	0	16	35	41
0	0	16	71	66
-2	0	16	86	88
-4	0	16	110	109
-6	0	16	124	124
-8	0	16	116	119
-10	0	16	122	127
-12	0	16	147	147
-14	0	16	115	117
-16	0	16	69	66
-20	0	16	72	73
-3	1	16	79	81
-5	1	16	43	53
-9	1	16	69	67
-11	1	16	87	94
-13	1	16	71	66
-17	1	16	65	66
-19	1	16	63	65
-4	2	16	93	98
-6	2	16	72	75
-8	2	16	88	98
-10	2	16	119	135
-14	2	16	79	73
-4	0	18	43	45
-6	0	18	49	83
-10	0	18	26	24
-12	0	18	63	60
-16	0	18	46	57
-1	1	18	47	41
-3	1	18	61	58
-5	1	18	81	88
-7	1	18	102	112
-9	1	18	100	96
-13	1	18	84	96
-15	1	18	84	94
-17	1	18	66	75
-8	1	19	43	15
-12	1	19	15	-1
-10	2	20	79	86
-12	2	21	44	89
-14	2	22	68	79
-9	1	23	45	57
-11	1	23	63	55

Tabelle 24 : Vergleich der experimentell bestimmten Strukturfaktoren F_o mit den berechneten Strukturfaktoren F_c von $Rb_2AgAu_3I_8$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	439	578	-5	1	1	290	-270	11	5	1	234	-224
4	0	0	308	340	-3	1	1	361	330	-10	6	1	155	-160
6	0	0	373	421	-1	1	1	83	-59	-8	6	1	101	90
8	0	0	330	-369	1	1	1	62	-28	-6	6	1	229	231
10	0	0	439	481	3	1	1	587	577	-4	6	1	81	38
14	0	0	188	-187	5	1	1	31	3	-2	6	1	477	516
3	1	0	439	405	7	1	1	64	21	0	6	1	82	-93
5	1	0	816	941	9	1	1	163	165	6	6	1	493	-495
7	1	0	455	459	11	1	1	238	-235	10	6	1	158	-152
9	1	0	85	-78	13	1	1	127	-121	-9	7	1	99	-135
11	1	0	175	154	-14	2	1	121	-96	-5	7	1	72	-50
13	1	0	90	90	-10	2	1	141	-109	-3	7	1	197	-218
15	1	0	268	262	-6	2	1	180	172	1	7	1	105	-90
0	2	0	442	488	-2	2	1	427	394	3	7	1	188	-183
2	2	0	225	-188	0	2	1	102	-87	5	7	1	36	51
8	2	0	414	398	2	2	1	73	-41	-4	8	1	355	-391
10	2	0	866	919	6	2	1	383	-354	0	8	1	156	-167
12	2	0	232	237	10	2	1	113	-101	2	8	1	94	-119
14	2	0	171	178	-9	3	1	244	-227	-14	0	2	110	116
3	3	0	508	469	-5	3	1	84	78	-12	0	2	127	-152
5	3	0	715	690	-3	3	1	389	-358	-10	0	2	215	-224
7	3	0	345	321	-1	3	1	44	67	-8	0	2	298	-333
9	3	0	77	-85	1	3	1	159	-138	-6	0	2	249	269
13	3	0	87	79	3	3	1	512	-470	-4	0	2	414	-466
2	4	0	421	413	7	3	1	172	-135	-2	0	2	262	-262
4	4	0	162	150	11	3	1	126	115	2	0	2	274	365
6	4	0	269	242	13	3	1	82	67	6	0	2	186	191
8	4	0	187	-151	-12	4	1	254	249	8	0	2	116	120
10	4	0	383	353	-10	4	1	90	-105	10	0	2	99	112
12	4	0	96	82	-8	4	1	156	-135	12	0	2	195	-191
3	5	0	207	201	-4	4	1	618	-596	14	0	2	292	295
5	5	0	612	611	-2	4	1	107	-91	-13	1	2	147	152
7	5	0	389	363	0	4	1	282	-281	-11	1	2	439	450
0	6	0	234	228	2	4	1	189	-170	-9	1	2	144	134
2	6	0	155	148	4	4	1	284	272	-7	1	2	155	-149
8	6	0	303	290	8	4	1	243	231	-5	1	2	209	-195
10	6	0	417	405	-11	5	1	46	-50	-3	1	2	205	183
1	7	0	62	-46	-9	5	1	112	104	-1	1	2	687	719
3	7	0	303	312	-7	5	1	101	86	1	1	2	333	291
5	7	0	251	273	-5	5	1	206	-185	3	1	2	499	-491
9	8	0	430	486	-3	5	1	194	179	5	1	2	55	-54
2	8	0	199	209	1	5	1	165	-122	7	1	2	99	97
4	8	0	57	-10	3	5	1	277	268	9	1	2	414	421
-13	1	1	62	87	5	5	1	51	-48	11	1	2	306	307
-11	1	1	99	-62	7	5	1	104	-111	13	1	2	161	-132
-9	1	1	183	185	9	5	1	136	139	-14	2	2	156	-148

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-12	2	2	139	138	0	6	2	121	82	0	4	3	483	-518
-10	2	2	247	232	4	6	2	276	277	6	4	3	167	-148
-8	2	2	187	185	6	6	2	181	169	8	4	3	302	276
-6	2	2	1233	1617	8	6	2	201	-188	-3	5	3	266	-249
-4	2	2	284	261	-3	7	2	186	197	-1	5	3	121	103
-2	2	2	348	-314	-1	7	2	461	509	3	5	3	88	89
0	2	2	206	198	1	7	2	336	370	5	5	3	291	266
2	2	2	731	-729	3	7	2	75	-67	7	5	3	184	159
4	2	2	496	455	-6	8	2	111	120	9	5	3	153	153
6	2	2	486	-465	0	8	2	153	-180	11	5	3	62	49
12	2	2	118	115	2	8	2	214	241	-10	6	3	277	-272
14	2	2	275	280	4	8	2	280	321	-2	6	3	351	373
-13	3	2	93	129	6	8	2	99	112	0	6	3	114	98
-11	3	2	392	369	-11	1	3	159	171	2	6	3	303	313
-9	3	2	77	36	-9	1	3	217	-202	4	6	3	105	98
-7	3	2	169	-162	-7	1	3	89	-98	10	6	3	165	-167
-5	3	2	82	-97	-5	1	3	85	-91	-9	7	3	102	87
-3	3	2	243	210	-3	1	3	659	-694	-7	7	3	123	109
-1	3	2	725	824	-1	1	3	97	-89	-5	7	3	78	-50
1	3	2	496	501	1	1	3	110	89	-3	7	3	199	209
3	3	2	336	-303	3	1	3	68	-55	1	7	3	97	-147
7	3	2	110	82	5	1	3	502	524	7	7	3	160	-135
9	3	2	277	240	7	1	3	395	390	9	7	3	59	96
11	3	2	210	190	9	1	3	176	172	-6	8	3	53	-28
13	3	2	186	-178	11	1	3	204	210	-2	8	3	88	115
-14	4	2	135	140	13	1	3	67	32	0	8	3	294	-352
-12	4	2	110	-105	-12	2	3	86	28	2	8	3	61	23
-10	4	2	164	-149	-10	2	3	195	-184	4	8	3	97	-47
-8	4	2	90	-77	-8	2	3	51	40	6	8	3	102	-117
-6	4	2	220	194	-6	2	3	75	-16	-14	0	4	97	122
-4	4	2	164	-151	-2	2	3	361	316	-12	0	4	781	942
-2	4	2	155	-147	2	2	3	295	253	-10	0	4	271	284
0	4	2	214	-216	4	2	3	74	72	-8	0	4	229	-270
2	4	2	367	344	14	2	3	58	-3	-6	0	4	377	385
4	4	2	967	1017	-13	3	3	60	57	-4	0	4	408	-414
6	4	2	203	173	-11	3	3	147	-151	-2	0	4	703	812
-11	5	2	317	310	-9	3	3	159	161	0	0	4	452	479
-9	5	2	242	238	-7	3	3	220	205	2	0	4	320	-513
-5	5	2	184	-166	-3	3	3	590	593	4	0	4	214	257
-3	5	2	202	210	-1	3	3	206	183	6	0	4	326	387
-1	5	2	305	307	1	3	3	200	-184	8	0	4	521	631
3	5	2	222	-22	3	3	3	281	250	10	0	4	307	318
5	5	2	136	-126	5	3	3	455	-424	-15	1	4	51	77
7	5	2	185	174	7	3	3	392	-351	-11	1	4	78	101
9	5	2	468	426	11	3	3	278	-262	-9	1	4	302	298
11	5	2	302	266	-14	4	3	96	72	-7	1	4	763	827
-8	6	2	160	172	-12	4	3	210	214	-5	1	4	634	632
-6	6	2	690	722	-8	4	3	414	392	-3	1	4	250	-217
-4	6	2	254	244	-4	4	3	119	-108	-1	1	4	261	226
-2	6	2	151	-121	-2	4	3	190	195	1	1	4	442	413

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
3	1	4	631	67.	11	5	4	233	202	5	3	5	122	105
5	1	4	59[illegible]	625	-10	6	4	82	49	9	3	5	291	-256
7	1	4	272	-277	-4	6	4	3[illegible]	336	11	3	5	217	-180
9	1	4	132	138	-2	6	4	715	795	-8	4	5	249	236
11	1	4	203	19.	0	6	4	195	218	-4	4	5	151	144
13	1	4	2[illegible]	218	2	6	4	9[illegible]	131	0	4	5	179	-190
-12	2	4	298	30[illegible]	4	6	4	123	115	4	4	5	296	-263
-10	2	4	87	-25	8	6	4	424	403	6	4	5	51	20
-8	2	4	109	107	10	6	4	152	166	-11	5	5	60	-42
-6	2	4	233	208	-9	7	4	13[illegible]	135	-9	5	5	234	215
-4	2	4	524	477	-7	7	4	161	169	-7	5	5	98	89
0	2	4	358	372	-5	7	4	38	28	-5	5	5	351	-329
2	2	4	159	148	-3	7	4	47	-22	-3	5	5	108	98
4	2	4	406	367	-1	7	4	87	-18	-1	5	5	351	-356
6	2	4	189	-175	1	7	4	32[illegible]	344	1	5	5	474	-500
8	2	4	687	682	3	7	4	549	628	3	5	5	99	94
10	2	4	265	243	5	7	4	348	364	5	5	5	370	-341
12	2	4	130	-127	7	7	4	61	86	9	5	5	210	173
14	2	4	186	173	-4	8	4	164	157	11	5	5	82	-74
-9	3	4	194	185	-2	8	4	2[illegible]2	296	-10	6	5	177	-179
-7	3	4	505	477	0	8	4	191	212	-6	6	5	367	-370
-5	3	4	276	253	2	8	4	71	-107	-2	6	5	58	17
-3	3	4	196	-172	4	8	4	68	-111	0	6	5	227	-253
-1	3	4	139	140	-15	1	5	64	76	2	6	5	245	267
1	3	4	518	514	-13	1	5	99	179	4	6	5	72	-93
3	3	4	898	924	-9	1	5	417	423	8	6	5	94	57
5	3	4	737	691	-7	1	5	163	164	10	6	5	86	-117
7	3	4	42	-7.	-5	1	5	373	-348	-9	7	5	71	-77
9	3	4	207	174	-3	1	5	67	-17	-5	7	5	76	-15
11	3	4	99	112	-1	1	5	759	-754	7	7	5	83	45
13	3	4	147	137	1	1	5	822	-863	2	8	5	46	42
-14	4	4	87	136	5	1	5	380	-388	-12	0	6	157	171
-12	4	4	662	667	9	1	5	317	320	-4	0	6	405	-403
-10	4	4	274	261	13	1	5	179	179	-2	0	6	395	351
-8	4	4	174	-16	-10	2	5	141	-129	0	0	6	464	-489
-6	4	4	238	220	-6	2	5	295	-261	4	0	6	320	459
-4	4	4	127	-111	-2	2	5	71	20	6	0	6	358	-461
-2	4	4	512	592	0	2	5	190	-188	8	0	6	197	218
0	4	4	351	359	2	2	5	221	208	12	0	6	101	114
2	4	4	336	-323	4	2	5	108	-81	14	0	6	175	162
6	4	4	304	321	6	2	5	75	-25	-13	1	6	303	312
8	4	4	495	418	10	2	5	82	-86	-11	1	6	175	173
1[illegible]	4	4	26[illegible]	23	-11	3	5	99	-86	-9	1	6	251	-264
-11	5	4	127	113	-9	3	5	345	-334	-5	1	6	311	284
-9	5	4	617	596	-7	3	5	86	-75	-3	1	6	656	637
-7	5	4	659	672	-5	3	5	95	81	-1	1	6	703	661
-5	5	4	537	541	-3	3	5	91	68	1	1	6	587	-574
1	5	4	164	175	-1	3	5	508	501	3	1	6	62	-33
3	5	4	2[illegible]1	19	1	3	5	468	454	5	1	6	182	174
5	5	4	212	21	3	3	5	220	203	7	1	6	161	169

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
9	1	6	377	370	2	6	6	333	331	-7	5	7	283	285
11	1	6	203	-230	10	6	6	140	115	-5	5	7	345	317
-14	2	6	201	-223	-7	7	6	119	-121	-3	5	7	223	209
-10	2	6	167	-163	1	7	6	162	-154	1	5	7	84	106
-8	2	6	380	360	3	7	6	89	-106	3	5	7	211	-196
-6	2	6	351	309	5	7	6	299	291	5	5	7	254	-231
-4	2	6	568	-531	7	7	6	389	373	9	5	7	214	-194
-2	2	6	112	-95	-6	8	6	110	130	-6	6	7	53	-105
0	2	6	240	239	-2	8	6	52	50	-4	6	7	208	195
2	2	6	612	568	0	8	6	84	98	-2	6	7	45	-78
4	2	6	169	139	2	8	6	295	322	0	6	7	188	196
6	2	6	175	-155	4	8	6	134	151	2	6	7	136	156
8	2	6	99	-95	-15	1	7	134	-158	4	6	7	46	-59
10	2	6	102	65	-11	1	7	212	217	6	6	7	188	179
12	2	6	336	316	-9	1	7	156	173	-5	7	7	212	-226
-13	3	6	395	405	-7	1	7	499	503	-1	7	7	149	-162
-11	3	6	296	293	-5	1	7	690	702	1	7	7	53	29
-9	3	6	246	-229	-3	1	7	188	152	3	7	7	233	253
-5	3	6	105	76	-1	1	7	163	144	5	7	7	89	-86
-3	3	6	173	168	3	1	7	543	-599	7	7	7	160	173
-1	3	6	299	276	5	1	7	302	-303	-6	8	7	110	-132
1	3	6	508	-508	7	1	7	155	-162	-4	8	7	173	182
3	3	6	96	-88	9	1	7	233	-245	-2	8	7	68	-19
5	3	6	377	348	-14	2	7	51	82	-14	0	8	292	315
7	3	6	439	378	-6	2	7	9	-93	-12	0	8	345	368
9	3	6	461	416	-4	2	7	195	155	-10	0	8	142	-163
11	3	6	85	-66	0	2	7	132	141	-8	0	8	105	85
-14	4	6	87	42	2	2	7	153	134	-6	0	8	320	308
-10	4	6	162	149	6	2	7	115	128	-4	0	8	668	709
-8	4	6	766	806	10	2	7	75	-51	-2	0	8	243	213
-6	4	6	124	107	-11	3	7	265	-269	0	0	8	97	-95
-4	4	6	182	-160	-7	3	7	323	-309	4	0	8	200	309
-2	4	6	199	195	-5	3	7	659	-628	8	0	8	395	470
0	4	6	164	-169	-3	3	7	177	152	12	0	8	153	169
2	4	6	694	685	-1	3	7	265	-253	-15	1	8	105	-90
4	4	6	364	328	1	3	7	101	107	-11	1	8	211	216
6	4	6	333	-291	3	3	7	656	620	-9	1	8	402	395
8	4	6	118	106	5	3	7	104	64	-7	1	8	552	557
-11	5	6	82	27	7	3	7	355	320	-5	1	8	310	-290
-5	5	6	392	378	9	3	7	154	142	-3	1	8	179	144
-3	5	6	737	773	-12	4	7	114	-132	-1	1	8	719	675
-1	5	6	505	518	-8	4	7	169	180	1	1	8	530	576
7	5	6	86	76	-6	4	7	179	-169	3	1	8	681	818
9	5	6	145	131	-4	4	7	287	28	5	1	8	184	-191
11	5	6	195	-172	2	4	7	91	89	7	1	8	78	55
-8	6	6	175	184	4	4	7	156	-143	9	1	8	285	288
-6	6	6	185	179	6	4	7	72	64	13	1	8	276	259
-4	6	6	219	-217	12	4	7	114	88	-14	2	8	464	500
-2	6	6	169	-178	-11	5	7	56	54	-12	2	8	141	136
0	6	6	240	265	-9	5	7	126	132					

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-10	2	8	19[illegible]	-210	0	8	8	115	118	-2	8	9	125	-128
-8	2	8	458	445	-15	1	9	126	-109	2	8	9	113	-148
-4	2	8	1017	1035	-13	1	9	191	-188	-14	[illegible]	1[illegible]	247	275
-2	2	8	876	885	-11	1	9	399	-406	-12		1	1[illegible]4	98
0	2	8	386	-399	-7	1	9	47	-2	-10	[illegible]	1[illegible]	518	581
2	2	8	336	300	-5	1	9	63	53	-8	[illegible]	1[illegible]	634	699
4	2	8	233	213	-3	1	9	772	726	-6	[illegible]	1[illegible]	533	-555
6	2	8	169	151	-1	1	9	279	245	0	[illegible]	1[illegible]	198	-196
8	2	8	279	248	1	1	9	181	197	4	[illegible]	1[illegible]	268	-412
10	2	8	166	-164	3	1	9	254	291	6	[illegible]	1[illegible]	225	-289
12	2	8	88	-77	5	1	9	170	-178	8	[illegible]	1[illegible]	293	327
-13	3	8	170	164	7	1	9	116	-114	10	[illegible]	1[illegible]	282	311
-11	3	8	336	330	9	1	9	49	-52	12	[illegible]	1[illegible]	220	225
-9	3	8	621	616	11	1	9	126	-98	-15	1	10	1[illegible]	226
-7	3	8	599	585	-14	2	9	86	74	-13	1	1[illegible]	253	287
-5	3	8	241	-226	-8	2	9	70	-83	-11	1	1[illegible]	244	-264
-3	3	8	75	68	-6	2	9	182	-157	-7	1	1[illegible]	323	304
-1	3	8	317	290	-2	2	9	139	-135	-5	1	1[illegible]	212	195
1	3	8	254	249	2	2	9	94	75	-3	1	10	643	576
3	3	8	562	519	-13	3	9	94	186	-1	1	1[illegible]	493	-463
5	3	8	287	-260	-11	3	9	255	259	1	1	1[illegible]	155	-188
9	3	8	358	329	-9	3	9	78	84	3	1	1[illegible]	383	448
11	3	8	206	173	-3	3	9	468	-445	5	1	1[illegible]	114	122
-12	4	8	249	244	-1	3	9	493	-462	7	1	1[illegible]	37	399
-10	4	8	111	-97	3	3	9	427	-383	9	1	10	120	-121
-6	4	8	330	308	5	3	9	80	61	11	1	1[illegible]	106	-75
-4	4	8	577	549	7	3	9	228	197	-10	2	1[illegible]	294	286
-2	4	8	180	172	9	3	9	138	-135	-8	2	10	75	-32
2	4	8	36	39	11	3	9	192	153	-6	2	1[illegible]	248	-229
6	4	8	728	665	-12	4	9	102	-111	-4	2	1[illegible]	47	76
8	4	8	345	308	-6	4	9	155	164	-2	2	1[illegible]	260	243
-7	5	8	190	179	-4	4	9	187	181	0	2	1[illegible]	898	1064
-5	5	8	119	-105	-2	4	9	199	-186	2	2	1[illegible]	603	561
-1	5	8	552	550	0	4	9	124	90	4	2	10	97	-92
1	5	8	621	653	2	4	9	210	-197	6	2	1[illegible]	134	132
3	5	8	496	493	8	4	9	162	-148	12	2	10	116	79
7	5	8	88	26	-11	5	9	311	-299	-13	3	10	213	203
-8	6	8	167	163	-9	5	9	112	104	-11	3	10	123	-130
-4	6	8	499	502	-7	5	9	127	-142	-7	3	10	449	422
-2	6	8	361	364	-3	5	9	477	458	-5	3	10	477	439
0	6	8	161	-195	1	5	9	220	213	-3	3	10	527	489
4	6	8	183	171	3	5	9	124	116	-1	3	10	298	-292
8	6	8	97	157	9	5	9	132	-121	3	3	10	260	222
-9	7	8	461	509	-8	6	9	119	-98	5	3	10	133	119
-7	7	8	291	311	-6	6	9	217	-219	7	3	10	339	295
3	7	8	104	126	-2	6	9	164	-163	9	3	10	130	-122
5	7	8	132	-131	-3	7	9	72	-102	-12	4	10	73	84
-4	8	8	301	322	-1	7	9	218	-238	-10	4	10	430	427
-2	8	8	134	121	3	7	9	223	-236	-8	4	10	474	463

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-6	4	10	351	-355	-4	4	11	291	277	-8	2	12	202	181
-4	4	10	83	-45	-2	4	11	249	226	-6	2	12	72	-69
-2	4	10	122	123	0	4	11	195	213	-4	2	12	167	16
6	4	10	233	-202	4	4	11	90	10	-2	2	12	175	-16
8	4	10	288	241	8	4	11	146	-113	0	2	12	177	-167
10	4	10	282	257	10	4	11	85	-51	2	2	12	646	613
-3	5	10	262	273	-9	5	11	86	-83	4	2	12	734	726
-1	5	10	258	-249	-7	5	11	266	-272	6	2	12	411	391
1	5	10	80	-81	-5	5	11	168	168	8	2	12	246	236
3	5	10	370	357	-3	5	11	238	-230	-13	3	12	211	214
5	5	10	256	235	1	5	11	320	338	-11	3	12	202	214
7	5	10	276	253	3	5	11	221	-215	-9	3	12	436	439
9	5	10	64	-19	5	5	11	228	207	-7	3	12	105	-116
-10	6	10	287	298	9	5	11	103	-101	-3	3	12	628	589
-2	6	10	131	145	-8	6	11	142	-144	-1	3	12	326	333
0	6	10	537	583	-6	6	11	79	51	1	3	12	483	463
2	6	10	222	237	-4	6	11	153	-146	7	3	12	326	296
-7	7	10	292	298	-2	6	11	258	-274	9	3	12	186	152
-5	7	10	461	479	2	6	11	122	-115	11	3	12	199	192
3	7	10	87	36	4	6	11	92	39	-12	4	12	85	-38
5	7	10	174	183	6	6	11	190	185	-10	4	12	172	179
-2	8	10	164	171	-5	7	11	113	149	-8	4	12	264	279
0	8	10	100	164	1	7	11	91	97	-6	4	12	816	826
-13	1	11	121	-132	-12	0	12	89	-85	-4	4	12	574	564
-9	1	11	320	-326	-10	0	12	280	297	-2	4	12	172	174
-7	1	11	294	-277	-8	0	12	411	430	0	4	12	57	97
-5	1	11	117	101	-6	0	12	1010	1142	6	4	12	195	155
-3	1	11	326	-282	-4	0	12	850	871	8	4	12	186	-135
-1	1	11	151	113	-2	0	12	104	-97	-11	5	12	326	334
1	1	11	218	314	0	0	12	219	238	-9	5	12	223	240
3	1	11	134	-162	2	0	12	34	93	-3	5	12	267	238
5	1	11	151	170	4	0	12	68	72	-1	5	12	336	329
9	1	11	131	-118	6	0	12	145	171	1	5	12	267	38
11	1	11	57	73	8	0	12	173	-198	5	5	12	78	28
-8	2	11	115	-95	12	0	12	228	219	7	5	12	274	229
-6	2	11	71	25	-13	1	12	273	305	-8	6	12	185	195
-4	2	11	111	-94	-11	1	12	250	267	-6	6	12	134	148
-2	2	11	209	-183	-9	1	12	486	483	-2	6	12	36	-35
2	2	11	70	-70	-7	1	12	167	-180	0	6	12	99	-12
4	2	11	39	30	-5	1	12	79	-59	2	6	12	294	285
6	2	11	158	120	-3	1	12	678	615	4	6	12	427	419
-9	3	11	452	452	-1	1	12	333	315	6	6	12	173	177
-7	3	11	96	104	1	1	12	377	643	-7	7	12	75	-33
-5	3	11	136	130	5	1	12	74	-75	-5	7	12	97	-14
-3	3	11	248	233	7	1	12	355	396	-3	7	12	294	288
-1	3	11	176	-134	9	1	12	131	111	-1	7	12	89	285
5	3	11	67	-16	11	1	12	214	210	1	7	12	152	164
-12	4	11	133	-142	-14	2	12	383	426	-9	1	13	121	114
-6	4	11	160	155	-12	2	12	184	-211	-5	1	13	137	-128

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-3	1	13	18	154	0	0	14	345	378	3	5	14	307	293
3	1	13	94	92	2	0	14	113	177	5	5	14	249	231
5	1	13	112	-94	8	0	14	133	152	-8	6	14	96	-104
7	1	13	100	-152	-11	1	14	101	-109	-6	6	14	82	57
9	1	13	77	-6	-9	1	14	392	404	0	6	14	108	124
-8	2	13	73	82	-7	1	14	158	145	2	6	14	160	-165
-2	2	13	76	-66	-5	1	14	395	365	4	6	14	131	-124
0	2	13	121	-139	-3	1	14	194	-185	-5	7	14	249	259
2	2	13	134	-126	-1	1	14	355	-305	1	7	14	137	134
4	2	13	79	-67	1	1	14	275	445	-13	1	15	76	-74
8	2	13	89	-12	3	1	14	108	158	-9	1	15	220	-221
-13	3	13	149	-171	5	1	14	227	276	-5	1	15	196	187
-11	3	13	196	143	7	1	14	72	-3	-3	1	15	147	-120
-9	3	13	151	-146	9	1	14	130	-110	-1	1	15	314	286
-7	3	13	97	-81	11	1	14	171	171	1	1	15	183	287
-5	3	13	355	323	-12	2	14	480	536	5	1	15	143	180
-3	3	13	355	-32	-10	2	14	464	489	-6	2	15	191	175
-1	3	13	78	91	-8	2	14	248	-247	-4	2	15	101	74
1	3	13	117	116	-4	2	14	62	-25	0	2	15	93	74
3	3	13	262	-233	-2	2	14	159	-131	2	2	15	115	-54
5	3	13	263	217	0	2	14	97	105	8	2	15	46	-43
-12	4	13	63	-55	2	2	14	342	-325	1	3	15	342	-299
-10	4	13	67	-104	4	2	14	267	-255	7	3	15	100	-95
-8	4	13	267	-262	6	2	14	333	328	9	3	15	156	144
-4	4	13	93	-87	8	2	14	247	220	-4	4	15	104	-115
-2	4	13	47	26	10	2	14	158	143	4	4	15	137	124
0	4	13	213	247	-9	3	14	323	326	-9	5	15	96	-141
6	4	13	78	86	-7	3	14	281	259	-5	5	15	190	191
-9	5	13	77	65	-5	3	14	468	446	-3	5	15	173	-168
-7	5	13	112	-96	-3	3	14	145	-142	-1	5	15	286	287
-3	5	13	85	-72	-1	3	14	201	-183	5	5	15	108	158
-1	5	13	73	-3	1	3	14	392	345	-6	6	15	276	293
1	5	13	78	-91	3	3	14	95	66	-4	6	15	167	134
7	5	13	108	-166	5	3	14	196	178	-10	0	16	123	147
-8	6	13	143	165	7	3	14	54	-63	-6	0	16	239	225
-6	6	13	115	110	9	3	14	155	-128	-4	0	16	159	-132
-2	6	13	79	-74	-8	4	14	85	-81	-2	0	16	262	-226
0	6	13	170	-173	-6	4	14	84	-136	0	0	16	533	588
2	6	13	201	-189	-4	4	14	405	393	2	0	16	355	472
4	6	13	110	-108	-2	4	14	706	669	4	0	16	149	213
-5	7	13	223	252	0	4	14	244	275	8	0	16	50	-83
-3	7	13	171	-168	2	4	14	130	129	-13	1	16	192	192
3	7	13	139	-139	8	4	14	203	158	-11	1	16	317	342
-14	0	14	76	90	-9	5	14	251	251	-7	1	16	164	-164
-12	0	14	79	-92	-7	5	14	167	169	-5	1	16	559	516
-10	0	14	43	44	-5	5	14	88	133	-3	1	16	253	224
-8	0	14	126	-126	-3	5	14	118	-106	-1	1	16	364	329
-6	0	14	191	-174	-1	5	14	144	-145	3	1	16	141	-166
-4	0	14	637	582	1	5	14	233	248	5	1	16	277	353

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
7	1	16	174	189	-9	5	17	121	-85	-5	1	19	71	-12
9	1	16	125	15	-7	5	17	65	62	-3	1	19	355	-299
-10	2	16	411	441	-5	5	17	254	-254	-1	1	19	239	-205
-8	2	16	731	734	-3	5	17	80	-31	1	1	19	93	-125
-6	2	16	386	365	1	5	17	172	-159	3	1	19	129	-161
-4	2	16	163	145	3	5	17	217	206	-6	2	19	57	73
-2	2	16	91	69	-12	0	18	152	181	-4	2	19	6	-14
0	2	16	95	99	-8	0	18	65	-14	-2	2	19	62	42
2	2	16	317	316	-6	0	18	71	61	-9	3	19	83	-55
4	2	16	101	125	-4	0	18	345	283	-5	3	19	111	-93
-11	3	16	184	177	-2	0	18	179	151	-3	3	19	392	351
-7	3	16	86	-94	0	0	18	121	-147	-1	3	19	197	191
-5	3	16	515	487	4	0	18	142	175	1	3	19	51	59
-3	3	16	455	430	6	0	18	138	153	3	3	19	249	229
-1	3	16	458	412	-11	1	18	336	353	-8	4	19	74	80
5	3	16	273	237	-9	1	18	239	245	-2	4	19	39	66
-6	4	16	181	175	-7	1	18	259	239	0	4	19	78	-37
-4	4	16	119	-130	-5	1	18	93	9	4	4	19	132	94
-2	4	16	166	-173	-3	1	18	285	-248	-3	5	19	110	-76
0	4	16	395	410	-1	1	18	345	301	-1	5	19	101	-87
2	4	16	405	358	1	1	18	139	160	-10	0	20	351	364
4	4	16	223	178	3	1	18	90	104	-6	0	20	177	181
6	4	16	204	169	7	1	18	97	-112	-4	0	20	75	-38
-7	5	16	67	-63	-12	2	18	108	130	-2	0	20	184	170
-5	5	16	244	24	-8	2	18	209	-221	0	0	20	537	568
-1	5	16	131	128	-6	2	18	421	408	2	0	20	144	129
3	5	16	72	-106	-4	2	18	464	407	4	0	20	53	105
5	5	16	245	238	-2	2	18	83	66	-11	1	20	76	70
-6	6	16	226	231	0	2	18	172	171	-9	1	20	106	-125
2	6	16	245	226	2	2	18	127	-141	-7	1	20	383	378
-11	1	17	142	-125	6	2	18	292	298	-5	1	20	373	346
-7	1	17	154	-156	-11	3	18	210	221	-3	1	20	219	197
-5	1	17	449	-411	-9	3	18	75	72	-1	1	20	124	115
-3	1	17	69	-66	-7	3	18	131	99	1	1	20	83	-96
-1	1	17	81	-89	-5	3	18	73	-42	5	1	20	158	196
1	1	17	60	-82	-3	3	18	236	-208	-10	2	20	242	258
3	1	17	199	274	-1	3	18	399	358	-8	2	20	245	240
5	1	17	86	11	1	3	18	333	300	-4	2	20	68	-83
7	1	17	64	92	3	3	18	212	183	-2	2	20	274	246
9	1	17	141	136	-4	4	18	247	225	0	2	2	146	2
-6	2	17	66	3	-2	4	18	158	141	2	2	2	56	48
-4	2	17	82	-4	0	4	18	138	-144	6	2	2	83	-88
-7	3	17	254	259	2	4	18	93	-78	-7	3	2	225	218
-5	3	17	297	265	4	4	18	168	144	-5	3	20	189	161
-1	3	17	164	157	-7	5	18	276	286	3	3	2	27	235
3	3	17	152	-145	-3	5	18	84	-66	5	3	2	245	213
5	3	17	134	-112	-4	6	18	281	291	-2	4	2	153	135
0	4	17	77	21	-2	6	18	123	118	0	4	2	386	4 7
2	4	17	1 4	-91	-11	1	19	255	286	2	4	2	138	112

Fortsetzung Tabelle 24 :

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-5	5	2	272	378	-8	0	22	153	16	-5	3	22	1.1	-99
-3	5	2	249	222	-6	0	22	160	13.	-3	3	22	123	12
-1	5	2.	11.	98	-4		22	11	-84	-1	3	22	2.4	185
-9	1	21	267	27	[illegible]		22	159	-15.	-5	1	23	184	171
-7	1	21	253	229	2		22	115	125	-3	1	23	5.	25
-3	1	21	216	194	4		22	327	346	-1	1	23	77	72
-1	1	21	56	-49	-9	1	22	1.0	83	-4	2	23	59	-4
1	1	21	11.	-13[illegible]	-5	1	22	154	-137	-5	3	23	125	-123
5	1	21	131	-112	-3	1	22	247	212	-1	3	23	116	-1[illegible]
-8	2	21	53	26	-1	1	22	279	247	-6	0	24	57	56
-2	2	21	131	94	1	1	22	53	74	-2	0	24	64	-15
-9	3	21	161	-168	-8	2	22	119	126	-3	1	24	96	48
-7	3	21	171	-166	-6	2	22	518	497	-4	2	24	174	18
-3	3	21	118	-113	-4	2	22	177	158	-2	2	24	555	470
-4	4	21	85	-8	-2	2	22	57	13					
-2	4	21	74	-95	-7	3	22	155	44					

7. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GUINIER Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, von K.KROGMANN, Karlsruhe 1967

GIVER Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K.KROGMANN, Karlsruhe 1967

MOLGEO Algol-Programm zur Berechnung der besten Ebene durch einen Satz gegebener Atome, von W.RUTTEN, H.GEISE und B.HESPER, Laboratorium voor Kristallchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht 1963

CAD4-LP Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisations-Korrektur der Meßwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS, von U.MÜLLER und M.WEISHAUPT, Marburg/Tübingen 1971/1976

X-RAY 67 Fortran-Programmsystem für Röntgenstrukturbestimmung, von J.M.STEWART, F.A.KUNDELL und J.C.BALDWIN, Maryland 1967

SHEL-76 Fortran-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, von G.SHELDRICK, Cambridge 1976

TAALAB Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, sowie zur Berechnung von Abständen und Winkeln, von R.FUCHS, Tübingen 1977

Die Rechnungen und Zeichnungen mit den Programmen TAALAB und X-RAY 67 wurden an der Rechenanlage CDC 3300 durchgeführt. Alle übrigen Programme liefen auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universittät Tübingen.

8. Zusammenfassung

Von den Verbindungen $AgAuCl_4$ und $Rb_2AgAu_3I_8$ wurden zur Durchführung von Röntgenstruktur-Analysen Einkristalle präpariert. Diese Untersuchungen zeigten, daß $AgAuCl_4$ mit $RbAuCl_4$ sowie $Rb_2AgAu_3I_8$ mit $Rb_3Au_3Cl_8$ topologisch verwandt sind.

$AgAuCl_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I 2/c. Die Gitterkonstanten betragen: a = 1322.2 pm, b = 410.1 pm, c = 1308.9 pm, β = 122.72°, z = 4. $AgAuCl_4$ ist ionisch und ist aus $AuCl_4^-$-Anionen und Ag^+-Kationen aufgebaut. Das dreiwertige Gold ist quadratisch-planar von vier Chloratomen in einem mittleren Abstand von 228.3 pm umgeben und bildet $AuCl_4^-$-Anionen, die in alternierenden Schichten parallel zu [001] angeordnet sind. Das Silber ist von 6 Chloratomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben ($\bar{d}$Ag-Cl = 280.4 pm).

Die Verbindung $Rb_2AgAu_3I_8$ kristallisiert in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe C 2/c mit den Gitterkonstanten a = 1332 pm, b = 748 pm, c = 2105 pm, β = 101.05°, z = 4.

Hier liegen die Rb^+- und Ag^+-Kationen neben AuI_4^-- und AuI_2^--Anionen vor. Das einwertige Gold ist linear von zwei Iod-Atomen in einem Abstand von 257.0 und 254.9 pm umgeben. Das dreiwertige Gold bildet mit vier Iodatomen quadratisch-planare AuI_4^--Anionen, die alternierend parallel zu [001] angeordnet sind. Das Silber ist als Ag^+

aufzufassen und besetzt 1/3 der Rubidiumplätze der verwandten Verbindung $Rb_3Au_3Cl_8$. Es ist verzerrt tetraedrisch von vier Iod-Atomen umgeben, deren mittlerer Abstand 286.2 pm vom zentralen Silber beträgt.

Das Rubidium hat zehn nächste Iod-Nachbarn in einem Abstand von 386 pm, die ein verzerrt quadratisches Antiprisma bilden, zwei Iod-Atome befinden sich auf der 4-zähligen Achse über den quadratischen Flächen.

ELLIOTT und PAULING geben an, daß die Verbindungen $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au_2Cl_6$ isotyp sind. Das bedeutet, daß das Silber die Plätze des einwertigen Goldes einnimmt. Dies konnte bei den untersuchten Substanzen nicht beobachtet werden. Das Gold bevorzugt in seinen Verbindungen kovalente Bindungen, das Silber liegt ionogen vor und nimmt die Plätze von Alkaliionen ein.
Die von uns untersuchte Verbindung $Cs_2AgAuCl_6$ ist nicht isotyp zu $Cs_2Au_2Cl_6$, was deutlich durch die Gegenüberstellung der neu ermittelten Gitterkonstanten und der Raumgruppe zu erkenen ist.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] A.MACCRAGH u. W.S.KOSKI, J.Am.Chem.Soc. 87, 2496 (1965)

[2] L.F.WARREN u. M.F.HAWTHORNE, J.Am.Chem.Soc. 90, 4823 (1968)

[3] T.VÄNNGARD u. S.AKERSTRÖM, Nature 184, 183 (1959)

[4] N.ELLIOTT u. L.PAULING, J.Am.Chem.Soc. 60, 1846 (1938)

[5] A.WEISS u. A.WEISS, Z.Naturforsch. 11b, 604 (1956)

[6] J.STRÄHLE u. K.P.LÖRCHER, Z.Naturforsch. 29b, 266 (1974)

[7] E.W.B.EINSTEIN, B.R.RAO, J.TROTTER u. N.BARTLETT, J.Chem.Soc. A 1967, 478

[8] E.S.BURKSER, S.G.RUBLOFF u. A.M.SCHARNOWSKY, Z.anorg. Chem. 167, 87 (1927)

[9] G.SLEATER, Dissertation, Freiburg (1968)

G.BRAUER u. G.SLEATER, J.Less.Common Met. 21, 283 (1970)

[10] F.HERRMANN, Ber. 27, 596 (1894)

[11] G.BEINDORF, Diplomarbeit, Tübingen (1978)

[12] E.M.W.JANSSEN, Dissertation, Groningen (1977)

[13] J.STRÄHLE u. M.KÖLMEL, unveröffentlicht

[14] K.NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 1970, NEW YORK

[15] J.STRÄHLE u. H.BÄRNIGHAUSEN, Z.Naturforsch. 25b, 1186 (1970)
Z.Kristallogr. 134, 471 (1971)

[16] S.D.ROSS, Inorganic Infrared and Raman Spectra, Mc Graw Hill, London 1972

[17] W.C.HAMILTON, Acta Crystallogr. 12, 609 (1959)

[18] W.WERNER u. J.STRÄHLE, Z.Naturforsch. 32b, 741 (1977)

[19] L.PAULING, The Nature of the Chemical Bond, ITHACA, NEW YORK 1960

[20] L.C.KRISCHER u. W.G.NORRIS, J.Chem.Phys. 44, 391 (1966)

[21] J.C.BOWLES u. O.HALL, Acta Crystallogr. B 31, 2149 (1975)

[22] D.B.DELL'AMICO, F.CALDERAZZO u. F.MARCHETTI, J.chem.Soc. Dalton Trans. 1976, 1829

[23] D.B.DELL'AMICO, F.CALDERAZZO, F.MARCHETTI u. S.MERLINO. J.C.S. Chem.Comm. 31, (1977)

[24] G.SLEATER, H.BÄRNIGHAUSEN u. G.BRAUER, Z.Anorg.All.Chem. 372, 9 (1970)

[25] H.BÄRNIGHAUSEN u. A.MEYER, persönliche Mitteilung, unveröffentlicht

[26] J.W.TRACY, N.W.GREGORY u. E.C.LINGAFELTER, Acta Cryst. 15, 672 (1962)

[27] R.W.G.WYCKOFF, Crysts.Struct. Vol 1, 2ndEd. 268 (1965)

[28] W.BILTZ u. W.WEIN, Z.Anorg.Allg.Chem. 148, 192 (1925)

[29] J.THOMSEN, J.pr.Ch. 13, 337 (1876)

[30] J.M.GAMBOALOYARTE, Revista Acad.Cienc.exactas fisico-quim. natur. Zaragoza 2, 133 (1947)

[31] A.F.HOLLEMANN u. E.WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90.Auflage, deGRUYTER, Berlin 1976

[32] F.JELINEK, Privatmitteilung

[33] C.BRINK u. S.KROESE, Acta Cryst. 5, 433 (1952)

[34] D.T.CROMER u. J.B.MANN, Acty Cryst. A 24, 321 (1968)

[35] GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Auflage, Bd. 25, 1936

[36] L.PAULING, Nature of the Chemical Bond, Carnell University Press.

[37] G.AMINOFF, Z.Kristallogr. 57, 180 (1922)

[38] J.A.HEDUALL, Svensk Kem.Tidskr. 48, 1266 (1963)

[39] K.FAJANS, Z.Kristallogr. 66, 321 (1928)

[40] G.BURLY, Am.Mineralogist 48, 1266 (1963)

[41] S.S.BATSANOV u. L.I.KOZHEVINA, Zh.Strukt.Khim. 7, 589 (1966)

[42] E.V.DULEPOV u. S.S.BATSANOV, Zh.Strukt.Khim. 10, 154 (1969)

[43] J.P.SUCHET, J.Phys.Chem.Solids, 21, 156 (1961)

[44] S.C.SAXENA, C.M.KACHHAVA u. S.MATHUR, Indian J.Pure Appl.Phys. 2, 338 (1964)

[45] A.BOWMAKER u. R.WHITING, Aust.J.Chem. 29, 1407 (1976)

[46] J.C.M.TINDEMANS u. G.C.VERSCHOOR, Mat.Res.Bull. 9, 1667 (1974)

[47] H.L.WELLS, Am.J.Sci. 3, 315 (1922)

[48] D.N.WATERS u. B.BASAK, J.Chem.Soc. (A) 19, 2733 (1971)

[49] A.FERRARI u. E.TANI, Gazz.chim.Ital. 89, 502 (1959)

[50] H.L.WELLS, Am.J.Sci. 3, 317 (1922)

LEBENSLAUF

Am 19. August 1947 wurde ich als zweites Kind des Druckereifachmannes Rudolf Werner und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Maiwald, in Springstille (Thüringen) geboren. 1950 siedelte ich mit meinen Eltern nach Korbach (Hessen), 1952 nach Frickenhausen (Baden-Württemberg) um, wo ich ab Ostern 1954 die Grundschule besuchte. 1958 wechselte ich in das Gymnasium Nürtingen über und legte 1968 am Schloßgymnasium Kirchheim das Abitur ab. Ab dem Wintersemester 1968/69 studierte ich an der Universität Tübingen Chemie.

Nach der Diplomprüfung im Jahre 1974 fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Strähle die Diplomarbeit an mit dem Titel: „Über den Bau einer Einkristallheizung für das automatische Einkristalldiffraktometer CAD-4, Bestimmung der Kristallstruktur von $Rb_2Au_2Br_6$ bei höheren Temperaturen".

Seit November 1975 arbeite ich im Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen an meiner Dissertation über das Thema: „Darstellung und Strukturen von Silberhalogenoauraten".

Am 20. September 1974 heiratete ich die Studienreferendarin Monika Löffler.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, H. Oberhammer, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Schweizer, F. Seelig, J. Strähle, W. Voelter und W. Zeil.